



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Aníbal Alberto Fernandes da Silva

**Desenvolvimento E Caracterização De  
Filmes Finos Para Aplicações  
Decorativas.**

Tese de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrado Conducente ao Grau  
de Mestre em Engenharia Mecânica

Trabalho efectuado sob a orientação do  
**Professor Doutor Delfim F. Soares**

Co-Orientador:  
**Professor Doutor Luís A. Cunha**



## Agradecimentos

*Desde logo agradeço aos orientadores da minha tese pelo apoio incansável durante este árduo trabalho, como o é uma dissertação. Assim, agradeço ao Professor Doutor Delfim Fernandes Soares e Professor Doutor Luís António Carvalho Gachineiro Da Cunha.*

*Ao Professor Doutor Filipe Samuel P. Silva que foi no fundo um coordenador também, dada a ajuda no decorrer do trabalho quer ao nível teórico quer ao nível experimental (análise dos resultados obtidos).*

*Ao Engenheiro Paulo Pinto e ao Senhor Adão Ferreira por toda uma vasta gama de apoio que me foi dada a nível de trabalho laboratorial.*

*Ao Senhor Miguel Abreu e à Senhora Leonor Carneiro pelo empenho e ajuda aquando da necessidade de uso de equipamentos no Departamento de Engenharia Mecânica ou preparação de material necessário para a execução do trabalho experimental.*

*À minha colega de curso Susana que me acompanhou ao longo de toda uma jornada de trabalho laboratorial.*

*Dedico este trabalho aos dois grandes amores da minha vida: à minha mãe, que desde sempre me apoiou nesta minha longa e difícil caminhada de estudante, e ao meu pai que tornou financeiramente possível a minha graduação.*





## Resumo

A inovação tecnológica tem permitido à indústria satisfazer as necessidades dos seus clientes mesmo que estas sejam demasiadas específicas e exigentes. Pretende-se com este trabalho de mestrado, avaliar a viabilidade do processo de deposição de filmes finos (PVD – physical vapour deposition), com o objectivo destes serem aplicados em fins decorativos.

Olhando um pouco para o que já existe em termos de revestimentos em peças decorativas caímos em duas grandes possibilidades: banhos electrolíticos ou pintura (sprays, compressores, pintura manual, etc).

A inovação neste caso assentará na substituição destes processos tradicionais de banhos e tintas, substituindo-os por deposições de filmes finos através do processo físico: pulverização catódica. Este processo traz desde logo vantagens a nível ambiental (tecnologia verde) e a nível de futuras doenças (por exemplo: pulmonares), para trabalhadores associados ao tipo de indústria tradicional. A durabilidade de um filme fino também irá ser estudada e testada para saber se este apresenta resistência ao desgaste e à corrosão (limpezas com produtos agressivos), visto que estes filmes finos serão aplicados em peças decorativas.

Foram então seleccionados três tipos de materiais diferentes: aço, latão e prata. Esta escolha baseou-se na vasta aplicação que estes três tipos de materiais têm no mundo decorativo.

As amostras revestiram-se com filmes finos e foram submetidas a dois tipos de testes: desgaste e corrosão, com o intuito de saber o desempenho dos filmes finos produzidos. Foram também feitas medições de microdurezas e de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) nas amostras.

Finalmente foram registadas as condições necessárias para a obtenção de uma dada cor de um filme fino, isto é, foram calibradas as condições de deposição: pressão, intensidade de corrente, polarização de substrato, tempo de deposição, percentagem de árgon, oxigénio e azoto na atmosfera da câmara de deposição. Assim, com estes parâmetros conhecidos e completamente definidos, poderão ser obtidas as cores pretendidas repetindo apenas as condições que foram registadas (parâmetros optimizados).



## Abstract

Technological innovation enabled the industry develop all the needs of customers, even in cases where it is too specific and demanding. In industry, the two main alternatives for decorative coatings reported are the electrolytic baths and traditional painting (sprays, compressors, hand painting, etc.). These two methods however, accomplish several environmental problems (pollution and emissions) and promote health injuries to the workers, e.g. lung diseases.

The aim of this Thesis is to evaluate the feasibility of the process of thin film deposition (by PVD - physical vapor deposition), to decorative application. To our knowledge, this method was never tested to this application. PVD avoids the environmental problems and the problems to the health of the workers. Its application in industry can also bring a more economic method. The deposition of the thin films was made by physical process, through cathodic pulverization.

In this work, we studied and tested the durability of the thin film to evaluate the resistance to detritions (scratches) and corrosion (cleaning with aggressive products). Three materials were selected for the application of the film: steel, brass and silver. The choice of these materials was based in the wide range of its applications in decorative products.

Samples were coated with thin films were subjected to two types of tests: detritions and corrosion, in order to know the performance of thin films produced. Microhardness and color ( $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ ) measurements were also performed in the samples.

Finally, the film parameters (e.g. temperature; intensity of the current; polarization; composition of the thin film; time of deposition; argon, oxygen and nitrogen composition in the flow) were calibrated with the color, to be able to obtain a defined color, for industrial application.



## Índice de Conteúdos

<b>Agradecimentos</b> .....	iii
<b>Resumo</b> .....	v
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>1 Introdução</b> .....	1
1.1 Interesse do projecto .....	1
<b>2 Filmes finos – introdução teórica</b> .....	3
2.1 Definição.....	3
2.2 Utilidade de um filme fino.....	3
2.3 Modos de obtenção de um filme fino. ....	5
2.3.1 Physical Vapor Deposition (PVD) .....	6
2.3.2 Sputtering – pulverização catódica.....	6
2.3.3 Pulverização catódica através de magnetron. ....	8
2.4 Máquina de deposição de filmes finos. ....	10
2.5 “Etching - Sputter Cleaning” – limpeza por pulverização .....	10
2.6 Crescimento do Filme.....	11
2.7 Propriedades Ópticas de um filme fino .....	13
<b>3 Técnicas de caracterização</b> .....	15
3.1 Óptica.....	15
3.1.1 Espectrofotometria .....	15
3.1.2 Microscopia Óptica .....	15
3.1.3 Medição da microdureza – Teste de Vickers .....	16
<b>4 Características dos filmes finos depositados</b> .....	19
4.1 Filmes de Óxido de Titânio ( $\text{TiO}_x$ ).....	20
<b>5 Testes a que as amostras foram sujeitas</b> .....	21
5.1 Teste de desgaste .....	21
5.2 Teste de Resistência à Corrosão .....	24
5.3 Teste de exposição ao meio ambiente .....	26

6	Procedimento experimental.....	27
6.1	Fase de Preparação ou polimento .....	27
6.2	Electrodeposição .....	29
6.3	Caracterização das amostras .....	31
7	Apresentação e discussão dos resultados obtidos.....	33
7.1	Condições para a obtenção de uma dada cor no revestimento ....	35
7.2	Microdureza, teste de desgaste e medição da cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) ..	40
7.2.1	Testes/ensaios em amostras só com electrodeposição. ....	40
7.2.2	Teste/ensaio em amostras com electrodeposição e PVD .....	59
7.2.3	Teste/ensaio em amostras só com PVD .....	86
7.3	Teste de corrosão .....	100
8	Conclusões .....	125
9	Referencias .....	127
10	Bibliografia .....	128
A.	Características da Câmara de Deposição Utilizada. ....	130
B.	Percentagens de riscos obtidas no programa ImageJ .....	131
C.	Condições das electrodeposições .....	134
D.	Variação dos parâmetros $L^*$ a e $b^*$ nas amostras ao longo do teste de desgaste .....	148
E.	Composição química dos agentes corrosivos usados.....	153

## Índice de Figuras

Figura 2.1 Representação de um corte transversal numa amostra revestida ( $t_f$ – espessura do filme; $t_s$ – espessura do substrato). .....	3
Figura 2.2 Fotografia de um filme fino de óxido de titânio depositado num substrato de latão. ....	3
Figura 2.3 - Apresentação dos diversos processos para a obtenção de filmes finos. ....	6
Figura 2.4 - Esquema básico do processo de pulverização catódica. ....	7
Figura 2.5- Embate dos iões de um gás inerte (Árgon) no alvo .....	7
Figura 2.6- Processo de pulverização catódica nos casos de colisão única (a), colisão em cascata linear (b) e o regime em espiga (c) .....	8
Figura 2.7- Técnica de pulverização catódica através de magnetirão .....	9
Figura 2.8 - Geometria de um magnetirão .....	9
Figura 2.9- Máquina de deposição de filmes finos. ....	10
Figura 2.10 - Processo de etching no interior da câmara – embate dos iões. ....	11
Figura 2.11 - Crescimento de um filme fino. ....	11
Figura 2.12- Diagrama de estruturas por zona de Thornton .....	12
Figura 2.13 - Vista lateral do diagrama de Thornton, em que T é a temperatura de deposição (substrato) e $T_m$ a temperatura de fusão do filme .....	12
Figura 2.14 - a) Reflexão da luz numa superfície polida (Reflexão especular). b) Reflexão da luz numa superfície irregular (Reflexão difusa) .....	13
Figura 2.15 - Espaço de cor CIEL*a*b* .....	14
Figura 3.1 - Fotografia do espectrofotómetro utilizado. ....	15
Figura 3.2- Microscópio óptico utilizado para obter imagens da superfície dos substratos revestidos. ....	16
Figura 3.3 - Zonas onde foram retiradas as fotos ao microscópio e medidos os parâmetros L, a e b. ....	16
Figura 3.4 - Microdurómetro .....	16
Figura 3.5- Indentador. ....	17

Figura 3.6- Secção produzida pela penetração da ponta na amostra. ....	17
Figura 4.1 - Exemplo de algumas cores obtidas nos revestimentos efectuados. ....	19
Figura 5.1- Máquina giratória para o teste de desgaste e modo de fixação dos recipientes. .....	21
Figura 5.2 - Carga presente em cada recipiente e recipiente. ....	22
Figura 5.3- Tratamento de imagens retiradas no microscópio electrónico (50x) no programa Photoshop cs5. ....	22
Figura 5.4- Display do <i>software Image J</i> . ....	23
Figura 5.5– Exposição das amostras ao sol. ....	26
Figura 6.1- Máquina de electrodeposição. ....	29
Figura 7.1– Teste de Vickers com as duas cargas (15g e 100 g). ....	41
Figura 7.2 – Teste de Vickers para a carga de 15g. ....	42
Figura 8.1- Aspecto inicial e final das amostras (ao longo do tempo), inseridas nos testes de corrosão. ....	126



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Campo de aplicação de diversos filmes finos [1].....	4
Tabela 3.1 - Valores típicos para as microdurezas de vários materiais.....	18
Tabela 4.1 - Propriedades térmicas do filme fino de óxido de titânio [1].....	19
Tabela 5.1– Descrição dos vários meios corrosivos, composições e condições do teste..	25
Tabela 6.1 - Aspecto das amostras antes do polimento e depois do polimento. ....	28
Tabela 6.2 - Aspecto final de algumas amostras que passaram pela electrodeposição.....	30
Tabela 6.3 - Caracterização da amostra B1, percentagens de riscos ao longo do tempo..	31
Tabela 6.4 - Valores da microdureza da amostra B1. ....	32
Tabela 7.1 – Resumo das abreviações marcadas nas amostras. ....	34
Tabela 7.2- Condições de deposição dos filmes finos de Óxido de Titânio. ....	35
Tabela 7.3- Condições de deposição PVD para os filmes finos de TiO <sub>2</sub> .....	36
Tabela 7.4 - Condições da etapa de etching. ....	37
Tabela 7.5 - Condições de deposição dos filmes finos de Oxinitreto de Titânio. ....	37
Tabela 7.6 - Condições dos filmes finos de Oxinitreto de titânio produzidos. ....	38
Tabela 7.7- Condições de deposição dos filmes finos depositados nas amostras de aço..	39
Tabela 7.8 - Microdureza da prata e do latão. ....	40
Tabela 7.9– Microdureza das amostras B2, B5, B7, B9 e B13.....	41
Tabela 7.10 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B2 ao longo do teste de desgaste.....	43
Tabela 7.11 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B5 ao longo do teste de desgaste.....	43
Tabela 7.12 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B7 ao longo do teste de desgaste.....	44
Tabela 7.13- Aspecto micro e macroscópico da amostra B9 ao longo do teste de desgaste. ....	44

Tabela 7.14- Aspecto micro e macroscópico da amostra B13 ao longo do teste de desgaste.....	45
Tabela 7.15 - Microdurezas das amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 e C20.....	48
Tabela 7.16- Aspecto micro e macroscópico da amostra C4 ao longo do teste de desgaste. .....	49
Tabela 7.17- Aspecto micro e macroscópico da amostra C8 ao longo do teste de desgaste. .....	50
Tabela 7.18- Aspecto micro e macroscópico da amostra C12 ao longo do teste de desgaste.....	51
Tabela 7.19- Aspecto micro e macroscópico da amostra C16 ao longo do teste de desgaste.....	52
Tabela 7.20- Aspecto micro e macroscópico da amostra C17 ao longo do teste de desgaste.....	53
Tabela 7.21- Aspecto micro e macroscópico da amostra C18 ao longo do teste de desgaste.....	54
Tabela 7.22- Aspecto micro e macroscópico da amostra C19 ao longo do teste de desgaste.....	55
Tabela 7.23 - Microdurezas das amostras B1, B3, B4, B5, B6, B7, B12 e B13.....	60
Tabela 7.24- Aspecto micro e macroscópico da amostra B1 ao longo do teste de desgaste. .....	62
Tabela 7.25- Aspecto micro e macroscópico da amostra B3 ao longo do teste de desgaste. .....	63
Tabela 7.26- Aspecto micro e macroscópico da amostra B4 ao longo do teste de desgaste. .....	64
Tabela 7.27- Aspecto micro e macroscópico da amostra B5 ao longo do teste de desgaste. .....	66
Tabela 7.28- Aspecto micro e macroscópico da amostra B6 (PVD – 7,5min) ao longo do teste de desgaste.....	67

Tabela 7.29- Aspecto micro e macroscópico da amostra B6 (PVD - 15min) ao longo do teste de desgaste. ....	68
Tabela 7.30- Aspecto micro e macroscópico da amostra B7 ao longo do teste de desgaste. ....	70
Tabela 7.31- Aspecto micro e macroscópico da amostra B8 ao longo do teste de desgaste. ....	71
Tabela 7.32- Aspecto da amostra B8 antes e depois do teste de desgaste. ....	72
Tabela 7.33 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B10 ao longo do teste de desgaste.....	74
Tabela 7.34- Aspecto micro e macroscópico da amostra B11 ao longo do teste de desgaste.....	75
Tabela 7.35- Aspecto micro e macroscópico da amostra B12 ao longo do teste de desgaste.....	76
Tabela 7.36 - Microdurezas das amostras em aço.....	87
Tabela 7.37- Aspecto micro e macroscópico da amostra Aço preto ao longo do teste de desgaste.....	88
Tabela 7.38- Aspecto micro e macroscópico da amostra Aço roxo ao longo do teste de desgaste.....	89
Tabela 7.39 - Aspecto micro e macroscópico da amostra Aço azul ao longo do teste de desgaste.....	90
Tabela 7.40 - Aspecto micro e macroscópico da amostra C3 ao longo do teste de desgaste.....	91
Tabela 7.41- Aspecto micro e macroscópico da amostra C11 ao longo do teste de desgaste.....	92
Tabela 7.42- Aspecto micro e macroscópico da amostra C15 ao longo do teste de desgaste.....	93
Tabela 7.43- Aspecto micro e macroscópico da amostra C7 ao longo do teste de desgaste. ....	94

Tabela 7.44 - Valores médios para as durezas dos materiais e para a percentagem de riscos após 30 minutos de desgaste.....	96
Tabela 7.45 - Percentagens de riscos ao fim de 30 min nas amostras que sofreram o teste de desgaste .....	99
Tabela 7.46 - Descrição da composição do filme fino de cada amostra e meio corrosivo onde foi inserido.....	101
Tabela 7.47 - Resultados do teste de corrosão no ácido sulfúrico.....	103
Tabela 7.48- Resultados do teste de corrosão no suor artificial .....	105
Tabela 7.49- Resultados do teste de corrosão no limpa-vidros. ....	107
Tabela 7.50- Resultados do teste de exposição ao meio ambiente. ....	109
Tabela 7.51 - Descrição das amostras que irão ser inseridas nos novos meios corrosivos. .....	112
Tabela 7.52- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de ácido sulfúrico.....	114
Tabela 7.53 - Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de suor artificial. ....	116
Tabela 7.54- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de lixívia. ....	118
Tabela 7.55- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de detergente.....	120
Tabela 7.56- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de champô.....	122
Tabela A1 - Algumas características da máquina de deposição utilizada. ....	129
Tabela B1 - Percentagens de riscos obtidas no <i>software ImageJ</i> . ....	130
Tabela C1 até C43 - Condições das electrodeposições e aspecto das amostras .....	133
Tabela D1 - Variação dos parâmetros $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ nas amostras .....	148

## Índice de Gráficos

Gráfico 2.1- Valores de dureza de alguns filmes finos .....	5
Gráfico 5.1 - Gráfico que representa a percentagem de área riscada em função do tempo de desgaste, em duas amostras. ....	23
Gráfico 6.1 - Variação do parâmetro $L^*$ ao longo do tempo. ....	32
Gráfico 6.2 - Variação do parâmetro $a^*$ e $b^*$ ao longo do tempo. ....	32
Gráfico 7.1- Percentagem de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras B2,B5,B7,B9 e B13. ....	46
Gráfico 7.2– Variação da luminosidade nas amostras B2, B5, B7, B9 e B13. ....	47
Gráfico 7.3 - Variação dos parâmetros $a^*$ e $b^*$ nas amostras B2, B5, B7, B9 e B13. ....	47
Gráfico 7.4 - Percentagem de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras C4,C8,C12,C16 e C17. ....	57
Gráfico 7.5 - Variação do parâmetro $L^*$ nas amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 e C20. ....	58
Gráfico 7.6 - Variação dos parâmetros $a^*$ e $b^*$ nas amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 e C20. ....	59
Gráfico 7.7 - Percentagem de riscos nas amostras B1, B3, B4 ao longo do teste desgaste. ....	65
Gráfico 7.8 - Percentagem de riscos nas amostras B5, B6_7,5min e B6_15min, ao longo do teste desgaste. ....	69
Gráfico 7.9 - Percentagem de riscos nas amostras B7 e B8, ao longo do teste desgaste. .	72
Gráfico 7.10- Percentagem de riscos nas amostras B10, B11 e B12, ao longo do teste desgaste. ....	77
Gráfico 7.11- Aspecto micro e macroscópico da amostra B13 ao longo do teste de desgaste. ....	78
Gráfico 7.12 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B14 (PVD – 7,5 min) ao longo do teste de desgaste. ....	79

Gráfico 7.13 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B14 (PVD – 15 min) ao longo do teste de desgaste.....	80
Gráfico 7.14 - Percentagem de riscos nas amostras B13, B14_7,5min e B14_15min, ao longo do teste desgaste.....	81
Gráfico 7.15 - Variação da luminosidade ao longo do teste de desgaste nas amostras B1, B5, B7 e B13.....	82
Gráfico 7.16 - Variação do parâmetro $a^*$ e $b^*$ ao longo do teste de desgaste nas amostras B1, B5, B7 e B13.....	82
Gráfico 7.17- Variação da luminosidade ao longo do teste de desgaste nas amostras B6_7,5min, B14, B3 e B8.....	83
Gráfico 7.18 - Variação do parâmetro $a^*$ e $b^*$ ao longo do teste de desgaste nas amostras B3, B6_7,5min, B14 e B8.....	84
Gráfico 7.19- Variação da luminosidade ao longo do teste de desgaste nas amostras B4, B6_15min, B12 e B14.....	84
Gráfico 7.20 - Variação do parâmetro $a^*$ e $b^*$ ao longo do teste de desgaste nas amostras B4, B6_15min, B12 e B14.....	85
Gráfico 7.21 - Variação do parâmetro $L^*$ nas amostras B10 e B11.....	85
Gráfico 7.22 - Variação do parâmetro $a^*$ e $b^*$ nas amostras B10 E B11.....	86
Gráfico 7.23– Variação da percentagem de riscos ao longo do teste de desgaste nas amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul.....	95
Gráfico 7.24 - Relação entre a dureza do material base e a percentagem de riscos nas amostras.....	96
Gráfico 7.25 - Variação da luminosidade nas amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul.....	97
Gráfico 7.26 - Variação dos parâmetro $a^*$ e $b^*$ ao longo do teste de desgaste nas amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul.....	98
Gráfico 7.27 - Variação da luminosidade das amostras durante o teste de exposição ao meio ambiente.....	110

Gráfico 7.28 - Variação dos parâmetros $a^*$ e $b^*$ durante os tempos de exposição ao meio ambiente. ....	110
Gráfico 7.29 - Variação do parâmetro $L^*$ ao longo do teste de corrosão.....	123
Gráfico 7.30 - Variação do parâmetro $a^*$ e $b^*$ ao longo do teste de corrosão. ....	123

Nomenclatura

Abreviações

DC	Corrente Contínua (Direct Current)
PVD	Deposição Física em Fase de Vapor (Physical Vapor Deposition)
RF	Rádio-frequência (Radiofrequency)
sccm	Standard centimeter cubic metric
L	Latão
P	Prata
A	Aço
Rh	Ródio
Cu	Cobre
Ni	Níquel
Au	Ouro
Ar	Árgon
$TiO_2$	Óxido de Titânio
$TiN_2O_2$	Oxinitreto de Titânio

Símbolo

I	Intensidade da corrente
P	Potência
t	Tempo
T	Temperatura de deposição
$t_f$	Espessura do filme
$T_m$	Temperatura de fusão
$t_s$	Espessura do substrato
$T_s$	Temperatura do substrato
$V_s$	Polarização do Substrato
$e^-$	Electrão



# 1 Introdução

O presente relatório tem como objectivo ilustrar o trabalho que foi realizado ao longo do último ano de Mestrado do curso de Engenharia Mecânica.

O tema abordado foi desenvolvimento e caracterização de filmes finos para aplicações decorativas. Assim sendo, e para um estudo mais abrangente, foram seleccionados três tipos de materiais para os substratos: aço, latão e prata. Nestes diferentes substratos foram depositados filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) e oxinitreto de titânio ( $\text{TiNO}_x$ ) e foram feitos posteriormente diversos testes para avaliar a resistência ao desgaste (mecânico e químico) destes tipos de filmes. Outra hipótese foi ainda testada e prende-se com o facto de haver uma camada intermédia de material depositado entre o filme fino e o substrato – electrodeposição. Desta forma foram feitas electrodeposições de níquel, ródio, cobre e ouro num lote de amostras e só depois depositado o filme fino, com o objectivo de testar a influência duma pré-camada entre o substrato e o filme fino em comparação com o filme fino depositado directamente no substrato. A variedade de diferentes materiais nos substratos permite estudar vários tipos de aplicações com fim decorativo.

## 1.1 Interesse do projecto

Este subcapítulo poderia começar com um provérbio que se encaixa perfeitamente nas intenções deste projecto: “os olhos comem mais que a barriga”. Desde há algum tempo que a indústria tem tentado associar à produção em massa e funcionalidade, o toque de originalidade e boa apresentação dos produtos que se pretendem comercializar. Aqui assenta o papel do filme fino para fins decorativos, tentar criar produtos diferentes de tudo o que há no mercado, com uma técnica diferente deposição física em estado de vapor (PVD - Physical Vapour Deposition), tentando não só melhorar o aspecto visual mas também algumas propriedades mecânicas, por exemplo resistência ao desgaste e à corrosão. Outro interesse da aplicação de filmes finos passa por simular cores já existentes mas de uma forma mais económica, por exemplo os tradicionais banhos em ouro aplicado nas torneiras de casa de banho, podem ser substituídos por filmes finos que imitam a cor do ouro e tornam o processo de fabrico menos dispendioso.

Está comprovado que a cor estimula as sensações visuais e causam atracção, ou despertam curiosidade nos seres humanos, logo se um produto conseguir despertar a atenção de um público/cliente terá maior probabilidade de ser bem-sucedido no mundo do mercado.

Convém ainda salientar que a técnica PVD usada para depositar filmes finos é uma técnica limpa (verde), o que para muitas indústrias será um grande benefício, dado o desperdício que há no instante da mudança dos banhos electrolíticos e na poluição ambiental associados a estes. Outra vantagem da técnica PVD será a possibilidade de evitar futuras doenças, nomeadamente pulmonares, aos operários que lidam diariamente com os banhos electrolíticos.

## 2 Filmes finos – introdução teórica

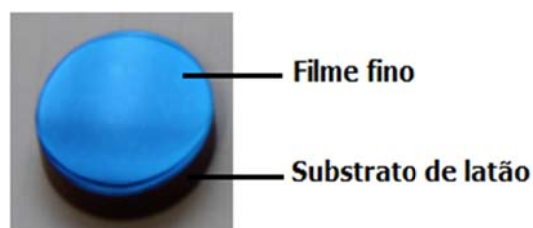
A obtenção de filmes finos pode ser feita de muitas maneiras, com diferentes condições e variados equipamentos ou técnicas. Neste capítulo serão abordados os princípios teóricos que estão por trás das deposições realizadas ao longo deste trabalho.

### 2.1 Definição

O termo filme fino pode ser definido como a camada de material (com a espessura na ordem do micron ou até inferior), que se pretende depositar sobre uma dada peça ou amostra (substrato). Na figura 2.1 está representado um corte transversal numa amostra revestida, e na 2.2, uma fotografia de um substrato de latão onde foi depositado um filme fino de óxido de titânio.



**Figura 2.1** Representação de um corte transversal numa amostra revestida ( $t_f$  – espessura do filme;  $t_s$  – espessura do substrato).



**Figura 2.2** Fotografia de um filme fino de óxido de titânio depositado num substrato de latão.

### 2.2 Utilidade de um filme fino

Quando se faz o revestimento de um dada peça é necessário, numa fase prévia, fazer uma análise detalhada das propriedades que o filme fino deverá possuir (ver tabela 2.1). Com esta análise detalhada é possível seleccionar o tipo de filme fino que se pretende utilizar para uma dada aplicação, para que este tenha a vida e desempenho pretendido. Desta forma conseguimos que um dado componente revestido tenha características que dificilmente o substrato isolado poderia alcançar.

Tabela 2.1- Campo de aplicação de diversos filmes finos [1].

<b>Categoria/Propriedade</b>	<b>Exemplos de aplicações</b>	<b>Exemplos de Filmes Finos</b>
Ótica	Revestimentos reflectivos/anti-reflectivos Filtros de interferência Decoração (cor, brilho) Discos de memória (CD's) Guia de ondas	TiN, TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ...
Eléctrica	Isolamento Condução Dispositivos semicondutores Controladores piezoeléctricos	GaAs, Au, Cu, SiO <sub>2</sub> , SiC, Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , ...
Magnética	Discos de memória	Co-Ni, NiFe, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co-P, ...
Química	Barreiras à difusão ou efeito de liga Protecção contra oxidação ou corrosão Sensores de gás/líquidos	Au, Zn, Cd, NiAl, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , ...
Mecânica	Revestimentos tribológicos (resistentes ao desgaste) Dureza Adesão Micromecânica	Ti, TiN, TiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Diamante, CrN, cBN, ZrN, ...
Térmica	Camadas de isolamento Dissipadores de calor	ZrO <sub>2</sub> , PSZ, ITO, ZnO, Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , ...

Como se pode constatar pela tabela 2.1 existe uma vasta gama de filmes finos que se podem obter consoante o fim desejado. De salientar a propriedade óptica para uma aplicação decorativa dos filmes finos de TiN e TiO<sub>x</sub> que são os que vão de encontro com o propósito deste trabalho. Destaque também para as melhorias que um filme fino pode trazer a um dado material em termos térmicos (isolamento ou dissipadores de calor) e mecânica (dureza e desgaste).

A dureza de uma superfície define-se como a resistência da superfície a deformações permanentes e está relacionada com a força de ligação dos átomos. Esta propriedade tem

influência na resistência ao desgaste, podendo desempenhar um importante papel no atrito e lubrificação da superfície do filme em contacto.

A própria morfologia de um filme fino será crucial para uma propriedade importante no que diz respeito a aplicações decorativas – corrosão. Filmes finos que apresentem uma estrutura colunar serão fracos na resistência à corrosão e filmes finos que apresentem uma estrutura amorfa e compacta terão melhor aptidão para ambientes corrosivos. No que diz respeito a durezas a estrutura colunar leva a melhor sobre estruturas amorfas. Em título de curiosidade é apresentado o gráfico 2.1 onde podem ser consultados os valores das durezas de alguns filmes finos. No gráfico 2.1 encontra-se ainda o valor tipo da dureza de um aço rápido (*High Speed Steel* – HSS), usado em normalmente como substrato para comparação com as durezas dos filmes finos.

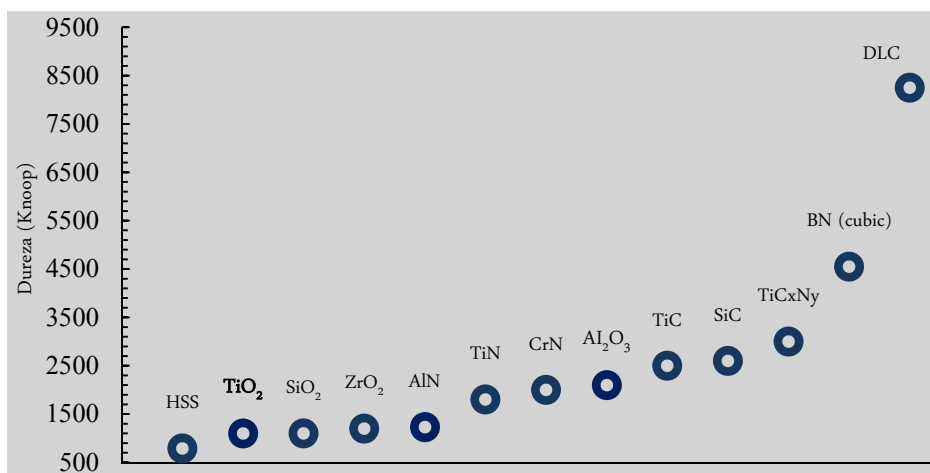


Gráfico 2.1- Valores de dureza de alguns filmes finos [1].

### 2.3 Modos de obtenção de um filme fino.

Na figura 2.3, pode ser visto um diagrama com diversos processos de obter um filme fino. No presente relatório irá ser detalhado o processo de obtenção de filmes finos usado ao longo do trabalho prático que foi o processo físico “*sputtering*”- pulverização catódica, em magnetron.

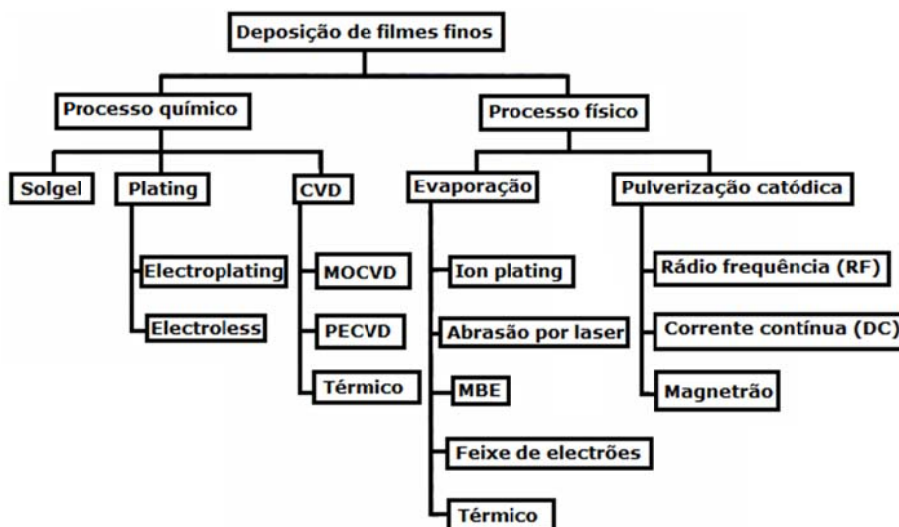


Figura 2.3 - Apresentação dos diversos processos para a obtenção de filmes finos.

### 2.3.1 Deposição física no estado de vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*)

A deposição de filmes finos através do processo PVD requer a produção de um vapor, gerado por princípios físicos, que irá condensar na superfície do substrato formando assim o filme fino.

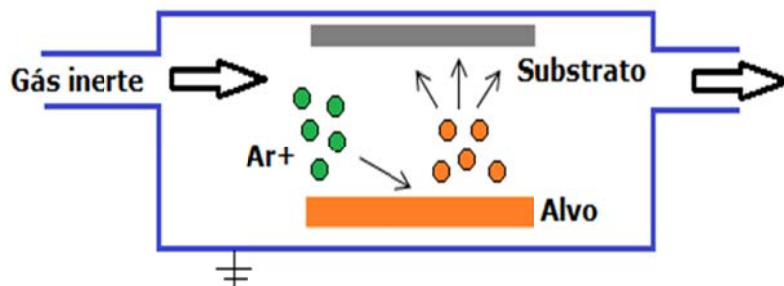
Dentro dos processos puramente físicos encontramos dois grandes módulos: evaporação e pulverização catódica (*sputtering*). Estes diferem apenas no princípio físico que está adjacente a cada um. No caso da evaporação promove-se o arranque dos átomos através do aquecimento do alvo (resistência eléctrica, feixe de electrões ou laser), posteriormente os átomos arrancados irão migrar para a superfície do substrato. No caso da pulverização catódica o princípio físico que está presente é o de troca de momento linear, isto é através de um gás de trabalho promovem-se colisões com alvo através de atracções coulombianas.

### 2.3.2 Pulverização catódica (*sputtering*)

O termo deposição do filme fino através de pulverização catódica (*sputtering*) é usado para descrever o processo no qual existe remoção de átomos de uma superfície por impacto de átomos ou iões de um gás inerte (normalmente árgon). O árgon entra na câmara e através de uma descarga eléctrica dá-se a sua ionização O electrão resultante encarrega-se de dar continuidade ao processo de ionização (equação 1).



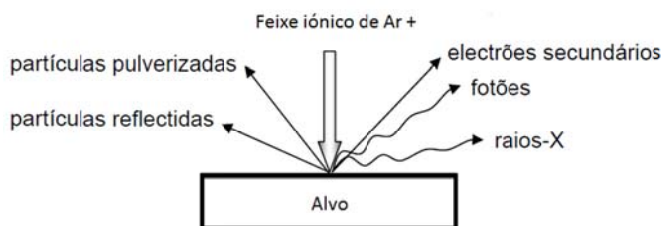
A maneira mais simples de promover a pulverização, consiste na aplicação de um potencial negativo ao alvo, fazendo com que este atraia iões positivos do plasma, havendo assim remoção de átomos do alvo que irão ser depositados no substrato formando assim o filme fino, como ilustra a figura 2.4.



**Figura 2.4 - Esquema básico do processo de pulverização catódica.**

Os iões oriundos do gás inerte irão embater no alvo (ligado ao polo negativo) dando origem a quatro situações dependendo da energia dos iões: o ião ser reflectido e neutralizado, os electrões secundários serem emitidos devido ao impacto iónico, o ião arrancar átomos do alvo e ainda o ião ser implantado no alvo.

Para certos valores de energia, a interacção entre o ião e o alvo conduz à pulverização catódica. Esta interacção apresenta-se normalmente na forma de colisões duplas envolvendo trocas básicas de momento linear. Contudo, a ejeção de partículas do alvo pulverizado necessita de uma sequência de colisões, tal que o vector momento linear possa mudar de direcção relativamente à superfície do alvo – figura 2.5.

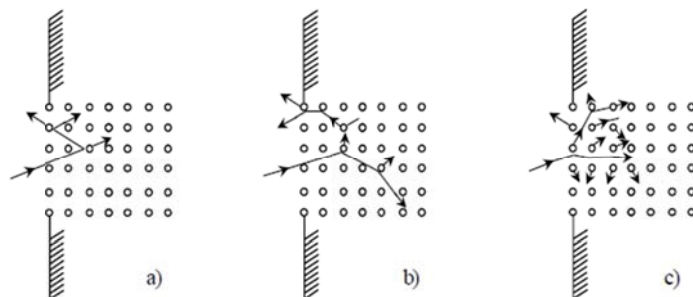


**Figura 2.5- Embate dos iões de um gás inerte (Árgon) no alvo [2].**

Assim sendo pode constatar-se diferentes situações no que toca a colisões: o regime de colisão única, o regime em cascata linear e o regime em espiga (ver figura 2.6).

No regime por colisão única (figura 2.6a), os iões bombardeados transferem pequenas quantidades de energia para os átomos do alvo os quais depois de sofrerem um pequeno número de colisões são arrancados da superfície se a energia for suficiente para superar as forças de ligação.

No regime em cascata linear (figura 2.6b), e no regime em espiga (figura 2.6c) os átomos são afastados da sua posição de equilíbrio e têm energia suficiente para gerar colisões secundárias e alguns deles podem aproximar-se da superfície do alvo e ultrapassar a “barreira”, isto é, saírem do alvo. O regime em cascata linear difere do regime em espiga pela densidade espacial do movimento dos átomos, a qual é pequena para o regime em cascata linear e extensa para o regime em espiga [2].



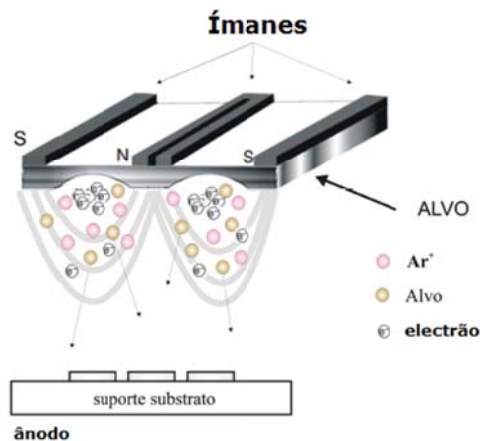
**Figura 2.6- Processo de pulverização catódica nos casos de colisão única (a), colisão em cascata linear (b) e o regime em espiga (c) [2].**

### 2.3.3 Pulverização catódica através de magnetron.

Dentro da técnica *sputtering* existem o método de deposição RF (rádio frequência) e DC (corrente contínua). Estes dois métodos apresentam taxas de deposição baixas, pelo que foi desenvolvido (década de 70) o método *magnetron sputtering*, que pode ser aplicado aos outros métodos (DC e RF).

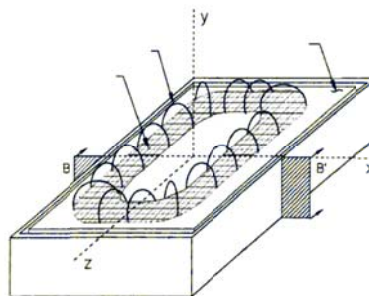
No sputtering tradicional, só uma parte dos electrões contribuem para a ionização do gás inerte (árgon). Os electrões não aproveitados nesta ionização divagam pela câmara até colidirem, produzindo radiação e aquecimento. No caso do magnetron (ímanes) é usado um campo magnético para direccionar os electrões para a zona de ionização (ver figura 2.7). Este campo magnético obriga os electrões a percorrerem as linhas de campo com trajectória helicoidal aumentando, assim substancialmente a probabilidade de ionização e colisão entre electrão – átomo.





**Figura 2.7- Técnica de pulverização catódica através de magnetron [10].**

O sistema de deposição através de magnetron, permite a adaptação de alvos com diferentes geometrias, sendo a mais utilizada a geometria rectangular (figura 2.8).



**Figura 2.8 - Geometria de um magnetron [2].**

O processo de pulverização catódica em magnetron veio superar limitações tais como: baixas taxas de deposição, pelas baixas eficiências de ionização do plasma, e pelos efeitos de aquecimento do substrato, que se verificavam nas outras técnicas. O processo de pulverização catódica em magnetron tem ainda como mais-valias:

- Ser um processo limpo do ponto de vista ambiental,
- Não ser um processo químico ou térmico mas sim um processo em que há troca de momento entre iões do plasma e átomos do alvo, entre os átomos e iões e a superfície do substrato ou das camadas de filme depositadas,
- Controlo da espessura do filme a depositar,
- Homogeneidade de espessura em peças planas,
- Boa adesão do filme fino.

Como desvantagens este método de deposição apresenta a pouca utilização do material do alvo, devido ao facto de pela interacção dos campos magnético e eléctrico a região onde o plasma está concentrado ser uma pequena área limitada da área total da superfície do alvo

(apenas 25 a 30% do material total do alvo seja pulverizado). Existem ainda inconvenientes tais como: obtenção de estruturas tipicamente colunares o que é desfavorável em termos de resistência à corrosão, custo inicial do equipamento (produção de vácuo) e ainda dificuldade em depositar em peças de formas complexas [2].

## 2.4 Máquina de deposição de filmes finos.

A máquina responsável pela obtenção de filmes finos é constituída basicamente por: duas bombas, uma primária (rotativa) e outra secundária (difusora); por uma antecâmara e uma câmara, por uma fonte de energia eléctrica, porta-amostras, medidores de pressão, por um alvo e válvulas de segurança ou corte. Na Figura 2.9 está ilustrada a máquina onde foram feitas deposições nas amostras.



Figura 2.9- Máquina de deposição de filmes finos.

Existem ainda, acoplado à máquina um conjunto de mostradores que permitem ao operador ter um controlo preciso da máquina bem como alguma informação do que se está a passar no interior da máquina e um conjunto de fios que fazem a ligação eléctrica entre os vários componentes. Sendo esta técnica caracterizada por colisões existe também uma grande libertação de energia sob a forma de calor pelo que será necessário um sistema de refrigeração.

## 2.5 Limpeza por pulverização - “Etching - Sputter Cleanning”

A etapa de limpeza por pulverização (etching) tem como objectivos dar uma última limpeza nas peças a revestir (arrancar óxidos, pequenas partículas, etc.) e criar micro defeitos para melhorar a adesão. Esta limpeza *insitu* (dentro da câmara), é feita através do embate de iões de um gás nobre (Ar) na superfície do substrato (ligado a um polo negativo – atracção coulombiana). No caso de materiais condutores usa-se a corrente contínua (DC) para esta

limpeza final, no caso de materiais isolantes é usado RF ou impulsos de DC. Na figura 2.10 está esquematizada a etapa de etching (limpeza do substrato).

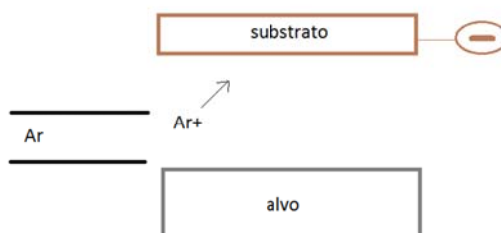


Figura 2.10 - Processo de etching no interior da câmara – embate dos iões.

## 2.6 Crescimento do Filme

Existem duas fases no momento em que se dá o crescimento do filme fino: nucleação e crescimento. Os filmes finos são obtidos geralmente pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas de um vapor sobre o substrato. Esta condensação inicia-se quando há formação de pequenos aglomerados de material (núcleos), que estão distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do substrato. A fixação dos átomos à superfície é garantida pelas forças atracção electrostáticas sendo que este mecanismo de fixação é denominado adsorção. Será chamada de adsorção química se ocorrer a transferência de electrões entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física se isto não ocorrer.

Os átomos projectados sobre a superfície interagem com outros átomos, formando assim os núcleos - nucleação. Estes núcleos crescerão à medida que mais átomos interajam entre si. O contacto entre núcleos permite que ocorra a coalescência (união), resultando assim estruturas maiores. Teremos neste momento uma superfície ora tapada com os núcleos aglomerados (espécies de ilhas – ver figura 2.11), ora ainda com pedaços de substrato exposto o que implica que o processo continue até que haja formação de um filme contínuo.

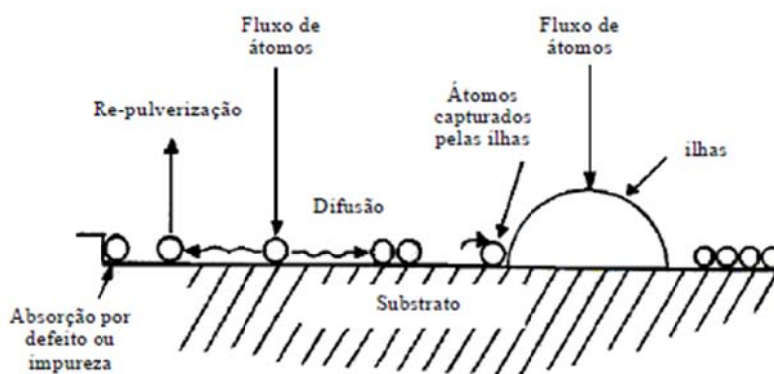


Figura 2.11 - Crescimento de um filme fino.

Em alguns casos existem partículas que bombardeiam o revestimento em crescimento que são usadas intencionalmente para conceder certas propriedades ao filme.

As fases de crescimento e nucleação serão responsáveis pelas propriedades que o filme fino irá possuir tais como: a densidade, área e morfologia da superfície e o tamanho de grão.

O crescimento do filme depende de factores tais como: rugosidade da superfície da amostra, temperatura da amostra, da polarização e dos efeitos do ângulo de incidência.

Aspectos tais como rugosidade da superfície do substrato e a mobilidade superficial dos átomos irão ditar a morfologia do filme.

Um modelo de estruturas por zonas é proposto em 1969 por Movchan e Demchishin, onde a microestrutura dos filmes finos podem ser representados em função de  $T/T_m$ . Em 1975 esse modelo foi alterado por Thornton, que leva em consideração a pressão do gás de sputtering e a difusão de superfície acrescentando uma zona de transição (T) entre as zonas 1 e 2. Este modelo, permite prever as estruturas de crescimento dos filmes finos, e está representado na figura 2.12 assim como uma vista lateral do modelo na figura 2.13. [1]

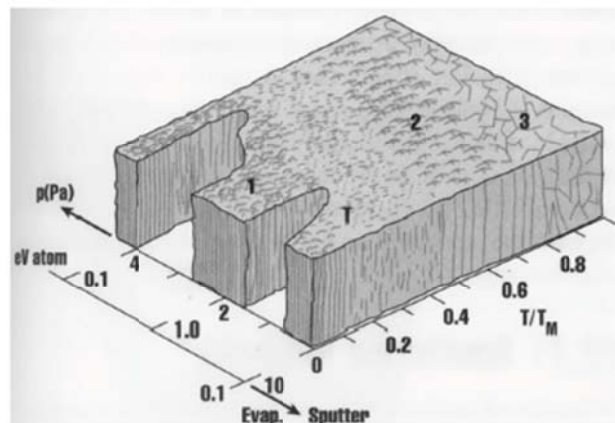


Figura 2.12- Diagrama de estruturas por zona de Thornton [10].

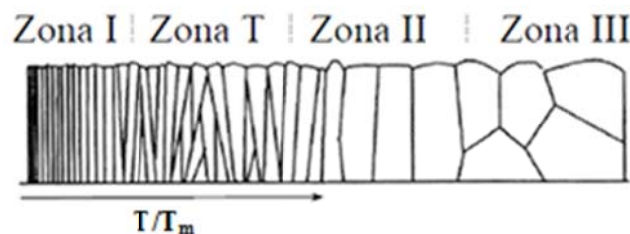


Figura 2.13 - Vista lateral do diagrama de Thornton, em que T é a temperatura de deposição (substrato) e  $T_m$  a temperatura de fusão do filme [1].

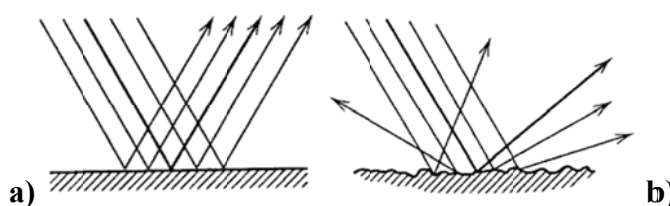
Na tabela 2.6 podem ser visualizadas as características de cada estrutura presente em cada zona representada no diagrama de Thornton e algumas propriedades do filme correspondente a cada tipo de microestrutura [1].

**Tabela 2.6 - Características e propriedades das estruturas nas diferentes zonas do diagrama de Thornton em filmes obtidos por *sputtering* [1].**

<b>Zona</b>	<b>T/T<sub>m</sub></b>	<b>Características da estrutura</b>	<b>Propriedades do filme</b>
<b>1</b>	< 0.3	Cristais cónicos, com topos em cúpula, altamente defeituosos ou amorfos. Fronteiras nulas.	Alta densidade de deslocações, duro.
<b>T</b>	0.3 a 0.5	Grãos fibrosos. Fronteiras de grão densas.	Alta densidade de deslocações, duro, baixa ductilidade, alta resistência.
<b>2</b>	0.5 a 0.7	Grãos colunares. Fronteiras de grão densas. As deslocações concentram-se sobretudo nas fronteiras.	Duro, baixa ductilidade.
<b>3</b>	0.7 a 1.0	Grãos equiaxiais com uma superfície brilhante. O diâmetro dos grãos aumenta com T/T <sub>m</sub> .	Baixa densidade de deslocações, grãos recristalizados macios.

## 2.7 Propriedades ópticas de um filme fino

Conforme o comprimento de onda da radiação que incide num filme fino, este poderá reflectir, absorver ou transmitir a luz de maneiras diferentes (ver figura 2.7). Características como a composição química e estrutura terão influência na maneira como a luz incidente interage com a superfície do filme. Resultado da interacção entre o filme fino e a luz, irá ditar parâmetros como coeficiente de absorção, índice de refração e cor.



**Figura 2.14 - a) Reflexão da luz numa superfície polida (Reflexão especular). b) Reflexão da luz numa superfície irregular (Reflexão difusa) [1].**

Para uma melhor compreensão dos termos em cima usados irão ser apresentadas definições sucintas acerca da reflexão especular, reflexão difusa, absorção, transmissão e cor.

**Reflexão Especular** - este tipo de reflexão ocorre quando a luz incide sobre superfícies bastante polidas. Neste tipo de reflexão o ângulo de incidência dos fotões e o ângulo de reflexão são iguais.

**Reflexão Difusa** - a reflexão difusa difere da especular no aspecto em que a luz incide sobre uma superfície rugosa e está é reflectida em diversas direcções.

**Absorção** - os átomos e moléculas presentes num dado meio interagem com os fotões presentes num feixe de luz, sendo estes absorvidos por aqueles.

**Transmissão** - a transmissão ocorre quando há passagem total ou parcial de um feixe de luz através de um meio transparente (por exemplo vidro ou película de água). Diz-se que a transmissão de um feixe de luz é de 100% se a distribuição do mesmo feixe de luz se mantiver inalterado após passagem por um dado meio. Se este meio possuir materiais absorventes uma parte da luz será absorvida e a restante transmitida.

**Cor** - um objecto apresenta uma determinada cor dependentemente da luz que nele incide. Assim sendo temos a percepção da cor de um objecto através da radiação que é emitida, reflectida ou difundida por esse mesmo objecto. Posto isto, será necessário usar um sistema padronizado para definir a cor de um objecto. O sistema usado durante este trabalho de mestrado foi o sistema CIELab, que através dos parâmetros:  $L^*$  (luminosidade), o parâmetro  $a^*$  (variação da cor entre o vermelho e o verde) e o parâmetro  $b^*$  (variação da cor entre o amarelo e o azul) quantifica em termos de cor o objecto. Na figura 2.15 poderá ser vista a representação do espaço de cor no sistema de coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

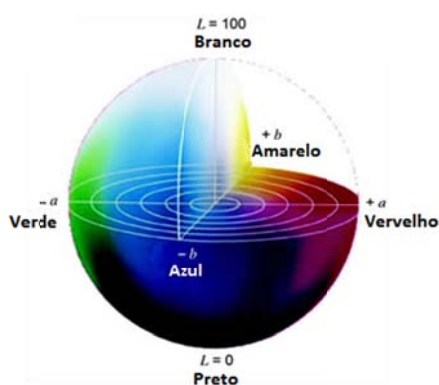


Figura 2.15 - Espaço de cor CIELab [1].

### 3 Técnicas de caracterização

Neste capítulo serão apresentadas, de forma sintética, algumas técnicas para a caracterização dos filmes finos produzidos.

#### 3.1 Óptica

O estudo das propriedades ópticas de um filme fino inclui: de refração, reflexão e absorção, que são função do comprimento de onda, coeficiente de absorção, da dispersão óptica e cor. No caso do trabalho prático desenvolvido foram caracterizados os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , dos diferentes filmes efectuados, usando um espectrofotómetro.

##### 3.1.1 Espectrofotometria

O uso de um espectrofotómetro permite comparar a reflectância em cada comprimento de onda. No caso deste trabalho usou-se a gama visível do espectro electromagnético. Este dispositivo usa uma referência padrão que diz respeito ao branco, e um iluminante padronizado. Assim sendo conseguimos obter o respectivo espectro de reflectância,  $R$ , e as coordenadas de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .



**Figura 3.1 - Fotografia do espectrofotómetro utilizado.**

O espectro de reflectância e as coordenadas de cor foram obtidos num espectrofotómetro portátil Minolta CM-2600d (figura 3.1).

##### 3.1.2 Microscopia Óptica

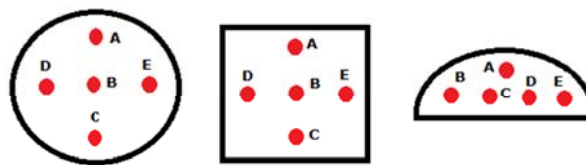
Desde a invenção do microscópio de reflexão que amostras de diferentes tipos são observadas para melhor percepção das suas superfícies. No caso deste trabalho prático e acoplando ao microscópio uma câmara fotográfica, poderiam ser recolhidas imagens que posteriormente tratadas dariam informações importantes acerca dos revestimentos, nomeadamente aquando do teste de desgaste que mais á frente será pormenorizada. O

aparelho usado (ver figura 3.2) permite ampliações até 500x, mas apenas a ampliação de 50x foi usada para visualizar as superfícies das amostras.



**Figura 3.2-** Microscópio óptico utilizado para obter imagens da superfície dos substratos revestidos.

Inicialmente tirou-se uma foto por amostra, no entanto a informação obtida a partir de uma fotografia não é suficiente do ponto de vista estatístico. Assim, evoluiu-se para três fotos por amostra e posteriormente cinco fotos por amostra. Com isto pretende-se obter a maior informação acerca da superfície (percentagens de riscos, aspecto final e cor L, a e b). As zonas onde foram retiradas as fotos (A, B, C, D, E) estão ilustradas na figura 3.3 conforme a geometria da amostra (circular, quadrada ou em semicircular).



**Figura 3.3 -** Zonas onde foram retiradas as fotos ao microscópio e medidos os parâmetros L, a e b.

### **3.1.3 Medição da microdureza – Teste de Vickers**

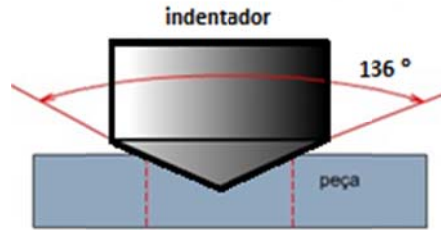
A medição da microdureza foi feita recorrendo ao teste de Vickers, através de um equipamento próprio para o efeito – microdurómetro (ver figura 3.4).



**Figura 3.4 -** Microdurómetro [3].

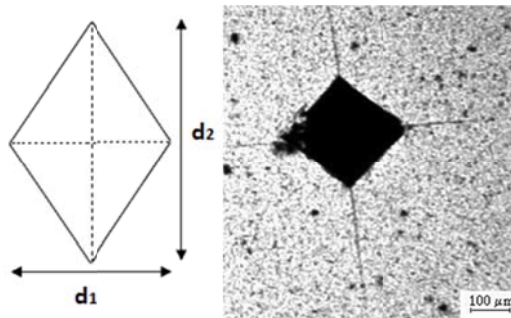


Com o microdurómetro irão ser feitas indentações nas amostras através de uma ponta de diamante em forma de pirâmide (indentador) de base quadrada, com 136° entre as faces (figura 3.5).



**Figura 3.5- Indentador.**

Neste indentador são colocadas cargas pré-estabelecidas, na ordem dos grama. A penetração do indentador na amostra irá reproduzir na amostra uma secção em forma de losango (figura 3.6).



**Figura 3.6- Secção produzida pela penetração da ponta na amostra.**

Através da média aritmética entre as suas diagonais ( $d_1$  e  $d_2$ ) pode calcular-se o valor da microdureza através da equação 2.

$$D [HV] = \frac{2 F \cdot \sin \frac{136}{2}}{d^2} \quad (2)$$

Onde:

F – é a carga aplicada em kgf;

d – é a média aritmética das diagonais ( $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ );

D – é a dureza em Vickers.

Dada a quantidade de indentações que teriam de ser feitas por amostras optou-se pela consulta de uma tabela (Vickers Hardness Number Table), para retirar o valor da microdureza em Vickers,

que seguia esta equação e que já tinha valores calculados para várias cargas (F) e várias distâncias (d). Assim sendo bastava consultar a tabela cruzando os valores da média aritmética das diagonais e da carga para retirar a dureza em Vickers.

Na tabela seguinte podem ser consultados alguns dos valores típicos para as microdurezas de alguns dos materiais utilizados ao longo do trabalho.

**Tabela 3.1 - Valores típicos para as microdurezas de vários materiais.**

<b>Material</b>	<b>Microdureza (VICKERS)</b>
Prata	59 até 65 [4], [5]
Ouro	56 [4]
Cobre	100 [4]
Latão	150 a 200 [6],[7]
Aço inox	250 a 300 [7],[8]
Níquel	150 a 350 [7],[9]

## 4 Características dos filmes finos depositados

No estudo realizado foram testados dois tipos de filme base: óxido de titânio ( $\text{TiO}_x$ ) e oxinitreto de titânio ( $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ). Dentro dos óxidos de titânio manteve-se constante a percentagem de  $\text{O}_2$  e variou-se apenas o tempo de deposição (espessura do filme). Nos oxinitretos de titânio manteve-se constante o tempo de deposição e variou-se apenas a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_2$  (composição do filme fino).

As variações de parâmetros de deposição permitiram obter variadas cores (ver figura 4.1), sendo este um dos princípios do projecto – a obtenção de filmes finos coloridos.



Figura 4.1 - Exemplo de algumas cores obtidas nos revestimentos efectuados.

Existem por isso dois grandes grupos, no que diz respeito à cor, resultante de deposição de filmes finos: cores intrínsecas e cores de interferência. Nas primeiras a espessura do filme fino (tempo de deposição) não altera a cor do filme fino; em filmes finos transparentes surgem as cores de interferência que dependem da espessura do filme pois o mesmo material apresenta cores diferentes se tiver espessuras diferentes. No caso prático em estudo o óxido de titânio será responsável pelos filmes com cor de interferência e o oxinitreto de titânio pelas cores intrínsecas, desde que a percentagem de oxigénio não seja demasiado elevada.

Na tabela 4.1, estão presentes algumas propriedades térmicas e mecânicas do filme fino de óxido de titânio.

Tabela 4.1 - Propriedades térmicas e mecânicas do filme fino de óxido de titânio [1].

Material	Temperatura de Fusão (°C)	Dureza (Kg-mm <sup>-2</sup> )	Densidade (g-cm <sup>-3</sup> )	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Condutividade Térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	1867	1100	4.25	200	9.0	9

*\* No caso do Oxinitreto de Titânio não foi possível arranjar dados destas propriedades térmicas e mecânicas, dado que as percentagens de oxigénio e azoto presentes no filme podem ter inúmeras combinações e consoante as percentagens utilizadas as propriedades irão ser diferentes.*

#### **4.1 Filmes de Óxido de Titânio ( $\text{TiO}_x$ )**

- Material transparente de baixo custo, considerando a técnica de deposição utilizada [1];
- Boa estabilidade contra abrasão mecânica, ataque químico, e a altas temperaturas [1];
- Boa adesão ao substrato [1];
- Boa transmitância na zona do visível [1];
- Boa resistência à corrosão [1];
- Baixa toxicidade [1];

## 5 Testes a que as amostras foram sujeitas

Este capítulo tem por objectivo descrever os testes de desgaste e de corrosão a que foram submetidas as amostras. A descrição efectuada não só apresenta a forma como os testes são efectuados mas também como irão ser tratados os dados para que posteriormente sejam apresentados os resultados no capítulo que segue.

### 5.1 Teste de desgaste

O teste de desgaste pretende simular de um modo acelerado, a exposição das peças ao desgaste diário como por exemplo riscos e impactos. Posto isto e por falta de normas e testes normalizados para o simular o desgaste nas peças, optou-se por criar uma própria simulação de desgaste que consiste em meter as amostras num recipiente fechado com chaves, moedas e retalhos de pano, e colocar este recipiente numa máquina giratória com velocidade de rotação constante (ver figura 5.1). Este teste tem a vantagem de ser simples, de fácil construção e manuseamento.



**Figura 5.1- Máquina giratória para o teste de desgaste e modo de fixação dos recipientes.**

A máquina giratória roda a 18 rpm. Acoplada a esta existem recipientes (no caso três) que contém duas amostras de teste e os seguintes objectos: uma chave, 12 pedaços de tecido (35mmx35mm), 4 moedas de 5 cêntimos, 2 moedas de 2 cêntimos e 2 moedas de 1 cêntimo de euro. Estes objectos serão denominados de carga e foram escolhidos com a finalidade de simular o quotidiano a que várias peças decorativas podem estar sujeitas. O recipiente tem formato de um paralelepípedo, é de plástico, com volume de 250 ml e de dimensões aproximadamente 60x60x85mm (ver figura 5.2).

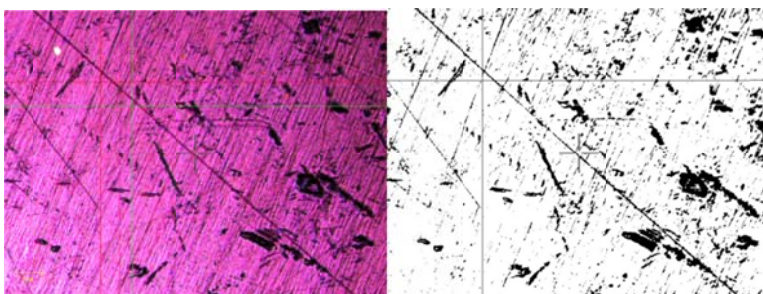


**Figura 5.2 - Carga presente em cada recipiente e recipiente.**

Com este teste de desgaste pretende testar-se o desempenho do filme fino e das electrodeposições efectuadas, no que toca à resistência ao desgaste, choques ou pressão de um corpo exterior (saber se o filme fino parte ou apenas cede com o material base), e a perda de brilho da amostra.

A velocidade de rotação da máquina (18 rpm) foi escolhida após testes preliminares de modo a que não fosse excessiva nem demasiado branda. Assim garantimos um desgaste superficial por contacto e arrastamento contínuo entre as amostras e a carga, que simula o desgaste em peças decorativas.

As amostras foram colocadas nos recipientes e foram postas a rodar durante 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos. No intervalo de cada tempo foram tiradas fotos (no mínimo 3 por amostra, para abranger a maior área superficial possível), com uma máquina de tirar fotografias e fotos no microscópio electrónico para posteriormente serem analisadas e quantificar o desgaste nas amostras em função do tempo de teste. As imagens tiradas no microscópio electrónico (ampliação de 50x) foram tratadas em *Photoshop*, através do comando “*Dodge Tool*” para clarear algumas zonas mais escuras. De seguida foi usado o comando “*Threshold*” para que a imagem ficasse apenas com os riscos (a preto) e a superfície sem riscos (a branco) – ver figura 5.3.



**Figura 5.3- Tratamento de imagens retiradas no microscópio electrónico (50x) no programa Photoshop cs5.**

Através do *software* “*Image J*” a imagem resultante do Photoshop (preto e branco) é analisada com o objectivo de quantificar a percentagem de área riscada. O que este programa

faz é basicamente contabilizar os pixéis pretos (riscos) e os pixéis brancos (superfícies sem riscos) e fornecer uma percentagem para “esta área branca”, como mostra a figura 5.4. Se for feita a subtracção dos 100% á percentagem de superfície não riscada dada pelo programa chegamos a percentagem de riscos. Para obter a percentagem correspondente à área branca, basta abrir a imagem pretendida e depois colocar o cursor em “Analyze” e seleccionar “Measure”.

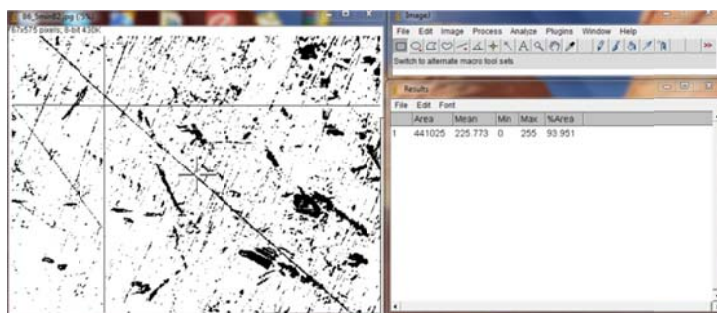


Figura 5.4- Display do software *Image J*.

Como exemplo, podemos verificar na figura 5.4, que a percentagem para área branca (sem riscos) da imagem introduzida é de 93,95% o que significa dizer que a área riscada é de 6,05%. Como foram tiradas mais de uma que uma foto por amostra terá de ser feita uma média de todos os valores obtidos para chegar a uma percentagem de risco por cada tempo de teste de desgaste (0 min, 1min, 5min, 10min, 20min, 30min). Tendo os valores médios para as amostras por cada tempo serão traçados gráficos (ver gráfico 5.1) para melhor interpretação dos resultados.

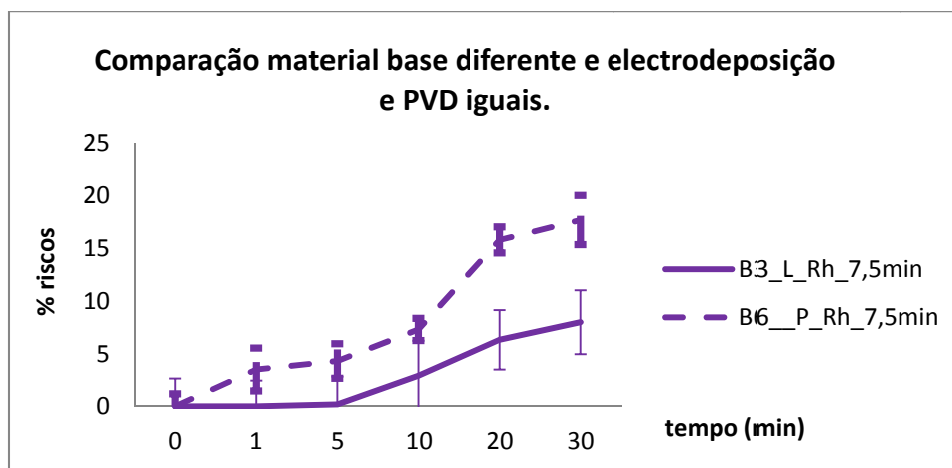


Gráfico 5.1 - Gráfico que representa a percentagem de área riscada em função do tempo de desgaste, em duas amostras.

No gráfico 5.1, podem ser vistos traços verticais nos tempos de desgaste (0min, 1min, 5min, 10min, 20min, 30min). Estes traços verticais representam o desvio padrão. Por definição o desvio padrão mede a variabilidade dos valores em torno da média. Assim sendo

as rectas verticais mostram um intervalo em cada tempo de desgaste e por amostra de quanto pode oscilar a percentagem de riscos medida (incerteza). Com isto é pretendido avaliar se o método de análise de riscos é fiável. Tomando como exemplo a amostra B3, temos que esta apresenta uma percentagem de riscos de 8% mas este valor pode oscilar entre 5% e 11%.

## **5.2 Teste de Resistência à Corrosão**

Neste tipo de teste foram efectuados dois procedimentos diferentes, um consiste em colocar as peças num gobelé com as soluções corrosivas (teste estático), o outro consiste em inserir as amostras num frasco com os agentes corrosivos mas pondo os mesmos frascos em rotação (teste rotativo). Este procedimento foi conseguido de modo semelhante ao do teste de desgaste (frascos em rotação) mas difere no facto de em vez de agentes riscantes (moedas e chaves) foi inserido a solução corrosiva juntamente com panos. Com isto é pretendido simular o uso diário ou limpeza de futuras aplicações dos filmes finos decorativos (anéis, candeeiros, talheres, etc.). As soluções escolhidas para efectuar os testes de corrosão estão discriminadas na tabela 5.1.



**Tabela 5.1– Descrição dos vários meios corrosivos, composições e condições do teste.**

<b>Solução</b>	<b>Composição</b>	<b>Observações</b>
<b>Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	1 M de (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (98,08 g/l)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amostras no gobelé dentro de uma mufla;</li> <li>- Temperatura da mufla: 37 °C;</li> <li>- Teste estático.</li> </ul>
<b>Suor artificial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cloreto de sódio (0,5% - 1,5g)</li> <li>- Ácido Láctico (0,1% - 0,3g)</li> <li>- Ureia (0,1% - 0,3g)</li> <li>- Água destilada (perfazer os 100%)</li> </ul>	
<b>Limpa-vidros*</b>	Limpa- vidros da marca Continente (solução comercial)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura ambiente (20°C);</li> <li>- Teste estático.</li> </ul>
<b>Solução de hipoclorito de sódio (lixívia).</b>	Solução de 300 ml com 4% de hipoclorito de sódio (12ml)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatura ambiente (20°C);</li> <li>- Teste rotativo, inserção dos frascos na máquina rotativa (18 rpm).</li> </ul>
<b>Champô*</b>	Marca "Fructis" - (50 ml de champô e 50 ml de água)	
<b>Detergente (lava-loiças)*</b>	Marca Continente (lava-loiças) - 50ml de detergente e 50 ml de água)	

**\*Nota:** A composição química dos agentes corrosivos assinalados com um asterisco pode ser consultada no anexo E.

Quer o teste estático, quer o teste rotativo tiveram como tempos de imersão das amostras 10 min, 30min, 1h, 5h, 1dia e 5dias. A medição da cor das amostras sujeitas a testes foi feita nos intervalos dos vários tempos e também no seu estado inicial (0 minutos). Foram retiradas fotografias no início e no fim do teste para ficar registado o aspecto do filme fino após o contacto com um meio corrosivo.

### **5.3 Teste de exposição ao meio ambiente**

O teste de exposição ao meio ambiente (figura 5.5) consiste em deixar um conjunto de amostras durante tempos estabelecidos ao ar livre. Este teste servirá para analisar a perda ou não de cor por parte das amostras aquando da incidência da luz solar. Para qualificar a perda ou não da cor irão ser medidos os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  em cada instante de exposição. Os tempos de exposição ao meio ambiente foram 0min, 30min, 1h, 5h, 1 dia e 5dias.



**Figura 5.5– Exposição das amostras ao sol.**

## **6 Procedimento experimental**

Neste capítulo serão descritos as etapas que percorreram as amostras dos diferentes tipos de materiais, desde o seu estado inicial até à entrada na câmara de deposição. Para uma melhor compreensão as diferentes etapas, irão ser divididas em subcapítulos.

### **6.1 Fase de Preparação ou polimento**

Os substratos que foram alvo de estudo tiveram origens diversas consoante o tipo de material. Deste modo, as amostras de prata foram obtidas por fundição no laboratório de fundição do departamento de Engenharia Mecânica, as de latão foram obtidas através do corte de um tubo de latão e as de aço foram obtidas através do seccionamento de uma chapa de aço que fazia parte de uma peça decorativa – candeeiro.







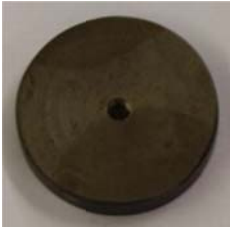

A fase do polimento é de extrema importância dado que o filme fino irá reflectir o que a superfície do substrato apresentar. Posto isto é necessário um polimento que garanta o mínimo de defeitos na superfície do substrato (riscos, manchas, etc.) e que apresentem uma superfície espelhada.

A etapa de polimento finaliza com a limpeza da superfície. Esta etapa é responsável pela eliminação de qualquer tipo de resíduo resultante do polimento, do manuseamento ou do contacto com outras superfícies. Normalmente a limpeza das superfícies é feita com álcool. Factores tais com aderência do filme ou rugosidade da superfície final estão extremamente dependentes desta última etapa.

Foram usadas lixas cuja granulometria variava entre os 120  $\mu\text{m}$  e os 4000 $\mu\text{m}$ , com posterior passagem num disco de pano com um pó de diamante (grãos com 6 $\mu\text{m}$ ), de modo a obter as superfícies o mais espelhadas possível e sem riscos visíveis.

Na tabela 6.1 pode visualizar-se o aspecto das amostras antes e depois do polimento dos vários substratos usados.

**Tabela 6.1 - Aspecto das amostras antes do polimento e depois do polimento.**

<b>Material</b>	<b>Antes do polimento</b>	<b>Depois do polimento</b>
Prata		
Latão		
Aço 1 – teste de corrosão.		
Aço 2 – teste de desgaste.		

## 6.2 Electrodeposição

Esta etapa é a que se segue à fase do polimento, e é responsável por dar um pré-revestimento às amostras seguindo umas condições pré-definidas.

A etapa de electrodeposição (ver figura 6.1) consiste em banhar as amostras já polidas em soluções aquosas de um material diferente. Por exemplo banhar uma amostra de latão, numa solução condensada de iões de cobre, níquel ou mesmo em cobre e níquel.



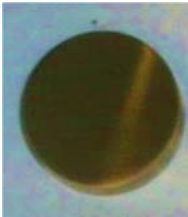

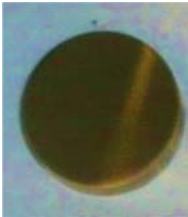

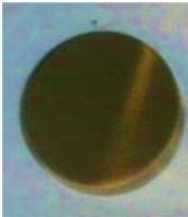

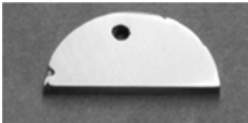

Figura 6.1- Máquina de electrodeposição.

As electrodeposições efectuadas têm condições bem definidas como tempo de imersão, temperatura do banho e diferença de potencial aplicada. Consoante o material a depositar as amostras podem passar por etapas como: desengorduramento (desengordurante de ultra sons HELIT), activação da superfície (com ácido sulfúrico), lavagem em água destilada e posterior secagem para que posteriormente as amostras sejam imersas na solução aquosa escolhida. Estas condições e etapas a que as amostras irão estar sujeitas são apresentadas em forma de tabela no anexo C.

Num lote de amostras foram depositados: cobre, ródio, níquel e ouro e noutras combinações destes materiais: cobre e ródio, cobre níquel, cobre ródio e ouro e ainda cobre níquel e ouro. Destes lotes de amostras algumas foram revestidas com filmes finos de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{TiNO}_x$ . Com este procedimento pretende-se estudar a importância duma pré-camada nas amostras em termos de resistência ao desgaste, adesão do filme fino e resistência à corrosão presente em cada amostra.

Na tabela 6.2 podemos observar o aspecto de algumas amostras antes e depois das electrodeposições:

**Tabela 6.2 - Aspecto final de algumas amostras que passaram pela electrodeposição.**


























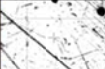
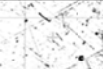













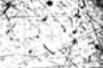
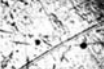
<b>Material base</b>	<b>Metais presentes nas soluções em que são mergulhadas as amostras</b>	<b>Aspecto Final</b>
Latão 	Ródio	
Latão 	Cobre	
Latão 	Cobre e Níquel	
Prata 	Ouro	

### 6.3 Caracterização das amostras

A fase de caracterização das amostras serve para retirar informações acerca das amostras ao longo de todo o trabalho experimental. Assim sendo, foram retiradas fotografias, no microscópio e com uma câmara fotográfica, às amostras no seu estado inicial e durante os testes efectuados.

Esta fase permite gerar uma série de ficheiros que depois de tratados permitirão não só visualizar a evolução das amostras ao longo dos testes de desgaste, mas também quantificar em termos de percentagens de riscos ou perda de cor ou luminosidade das amostras no momento em que são sujeitas ao desgaste ou à corrosão. Como exemplo elucidativo pode ser visto na tabela 6.3, a caracterização da amostra B1 cujo substrato é latão com electrodeposição de Ródio e filme PVD de Óxido de Titânio. Esta caracterização refere-se ao teste de desgaste e apresenta a percentagem de riscos ao longo do tempo, bem com o aspecto micro e macroscópico da amostra.

**Tabela 6.3 - Caracterização da amostra B1, percentagens de riscos ao longo do tempo.**

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							

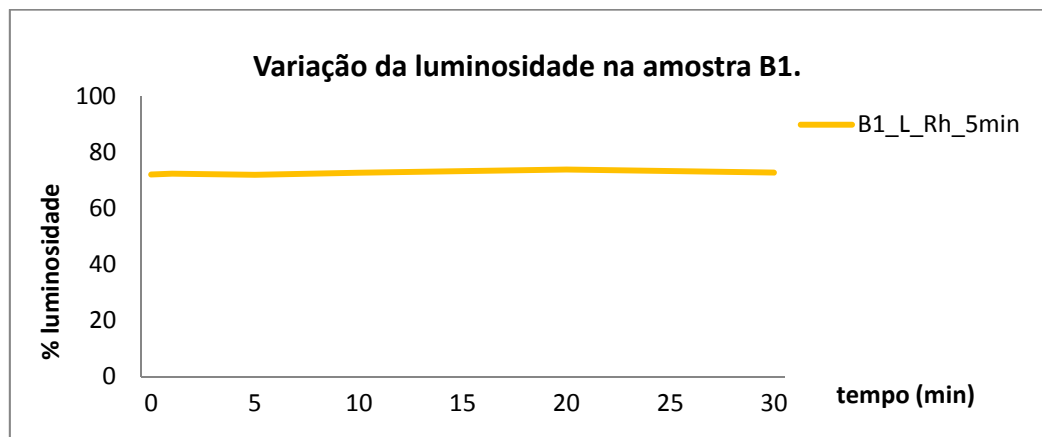
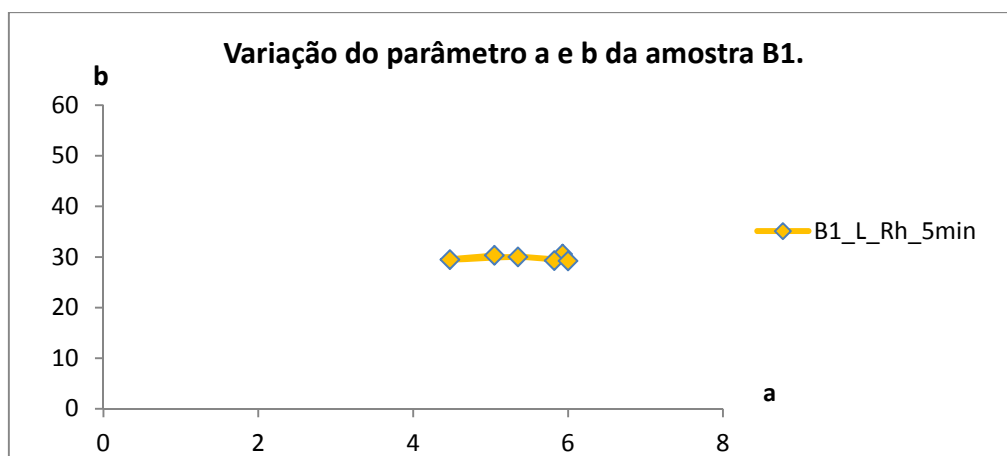
Outro teste/ensaio feito nas amostras foi o teste de Vickers que irá permitir quantificar o valor da microdureza da amostra (ver tabela 6.3.1). O teste é realizado através de um microdurómetro e foram usadas duas cargas 15g e 100g. O objectivo será medir a microdureza do revestimento (carga de 15g) e com a carga de 100g medir a dureza do substrato. Estas medições foram realizadas sempre antes de efectuar o teste de desgaste nas amostras para que os riscos presentes nas peças não influenciassem a leitura/medição.

Tabela 6.4 - Valores da microdureza da amostra B1.

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA			
		15g	Vickers	100g	Vickers
B1	1	13,0 $\mu\text{m}$	164,4	32,5 $\mu\text{m}$	175,6
	2	13,0 $\mu\text{m}$	164,4	33,5 $\mu\text{m}$	165,2
	3	13,0 $\mu\text{m}$	164,4	34,0 $\mu\text{m}$	160,4
	4	11,8* $\mu\text{m}$	199,8*	31,5 $\mu\text{m}$	186,9

Os valores presentes na tabela marcados com asterisco foram postos de parte dado que se afastavam muito das restantes medições efectuadas e tiveram origem num erro de leitura. A distância medida em micron permitirá determinar a microdureza.

Foi também medida a cor das amostras usando o espectrofotómetro ao longo de cada tempo de teste (desgaste e corrosão). Os valores do parâmetro  $L^*$   $a^*$  e  $b^*$ , recolhidos ao longo do tempo de desgaste, permitiram traçar gráficos (ver gráfico 6.1 e 6.2) que ilustram a forma como esses mesmos parâmetros variam.

Gráfico 6.1 - Variação do parâmetro  $L^*$  ao longo do tempo de desgaste.Gráfico 6.2 - Variação do parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de desgaste.



## **7 Apresentação e discussão dos resultados obtidos**

A discussão dos resultados, obtidos a nível laboratorial, irá ser feita no mesmo capítulo da apresentação para facilitar a sua compreensão.

As amostras foram marcadas com a etiqueta B1,B2,...C1,C2, etc. seguindo-se o material do substrato e por fim o material que foi electro depositado (símbolo químico). Por exemplo B9\_L\_Rh, significa amostra B9 de latão com pré-revestimento de ródio. No caso da prata irá usar-se a letra P, e no aço a letra A. Assim sendo, a tabela 7.1 faz um apanhado de todas as etiquetas adicionadas aos substratos.

Tabela 7.1 – Resumo das abreviações marcadas nas amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Substrato</b>	<b>Electrodeposição</b>	<b>PVD</b>
<b>B1_L_Rh_5min</b>	Latão	Ródio	TiO <sub>x</sub> (5min)
<b>B2_L_Rh</b>	Latão	Ródio	-
<b>B3_L_Rh_7,5min</b>	Latão	Ródio	TiO <sub>x</sub> (7,5min)
<b>B4_L_Rh_15min</b>	Latão	Ródio	TiO <sub>x</sub> (15min)
<b>B5_P_Rh</b>	Prata	Ródio	-
<b>B5_P_Rh_5min</b>	Prata	Ródio	TiO <sub>x</sub> (5min)
<b>B6_P_Rh</b>	Prata	Ródio	TiO <sub>x</sub> (7,5min)
<b>B6_P_Rh</b>	Prata	Ródio	TiO <sub>x</sub> (15min)
<b>B7_P_Cu_Rh</b>	Prata	Cobre e Ródio	-
<b>B7_P_Cu_Rh_5min</b>	Prata	Cobre e Ródio	TiO <sub>x</sub> (5min)
<b>B8_P_Cu_Rh_7,5min</b>	Prata	Cobre e Ródio	TiO <sub>x</sub> (7,5min)
<b>B9_L_Cu_Ni</b>	Latão	Cobre e Níquel	-
<b>B10_L_Cu_Ni_5min</b>	Latão	Cobre e Níquel	TiO <sub>x</sub> (5min)
<b>B11_L_Cu_Ni_7,5min</b>	Latão	Cobre e Níquel	TiO <sub>x</sub> (7,5min)
<b>B12_L_Cu_Ni_15min</b>	Latão	Cobre e Níquel	TiO <sub>x</sub> (15min)
<b>B13_P_Cu_Ni</b>	Prata	Cobre e Níquel	-
<b>B13_P_Cu_Ni_5min</b>	Prata	Cobre e Níquel	TiO <sub>x</sub> (5min)
<b>B14_P_Cu_Ni_7,5min</b>	Prata	Cobre e Níquel	TiO <sub>x</sub> (7,5min)
<b>B14_P_Cu_Ni_15min</b>	Prata	Cobre e Níquel	TiO <sub>x</sub> (15min)
<b>C3_L_Cu_Ni</b>	Latão	Cobre e Níquel	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
<b>C4_L_Cu_Ni_Au</b>	Latão	Cobre e Níquel e Ouro	-
<b>C7_P_Cu_Ni</b>	Prata	Cobre e Níquel	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
<b>C8_P_Cu_Ni_Au</b>	Prata	Cobre e Níquel e Ouro	-
<b>C11_L_Cu_Rh</b>	Latão	Cobre e Ródio	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
<b>C12_L_Cu_Rh_Au</b>	Latão	Cobre e Ródio e Ouro	-
<b>C15_P_Cu_Rh</b>	Prata	Cobre e Ródio	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
<b>C16_P_Cu_Rh_Au</b>	Prata	Cobre e Ródio e Ouro	-
<b>C17_L_Au</b>	Latão	Ouro	-
<b>C18_P_Au</b>	Prata	Ouro	-
<b>C19_L_Cu_Au</b>	Latão	Cobre e Ouro	-
<b>C20_P_Cu_Au</b>	Prata	Cobre e Ouro	-
<b>Aço_preto</b>	Aço	-	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> C <sub>z</sub>
<b>Aço_azul</b>	Aço	-	TiO <sub>x</sub>
<b>Aço_roxo</b>	Aço	-	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>

## 7.1 Parâmetros necessários para a obtenção de uma dada cor

Um dos objectivos do trabalho assentava no pressuposto de definir as condições com se obtinham as diferentes cores dos filmes finos, por exemplo saber que para obter a cor castanho as amostras tinham de permanecer 15 minutos na câmara de PVD, usar um polarização -50V, uma intensidade de corrente de 2 A, 12% de árgon e 60% de oxigénio usando com revestimento óxido de titânio.

Assim sendo, serão apresentadas sob forma de tabelas as condições de deposição consoante a cor pretendida e o material utilizado no revestimento.

### Filmes finos de óxido de Titânio ( $TiO_x$ )

As amostras que foram revestidas com óxido de titânio foram previamente limpas com álcool e manuseadas com luvas para evitar pegadas. As amostras e o alvo passaram pela etapa de etching.

#### Deposição 1:

Tabela 7.2- Condições de deposição dos filmes finos de Óxido de Titânio.

Amostras	$\Phi$ Ar (%)	$\phi O_2$ (%)	I (A)	Polarização (V)	t (min)	Cor observada
B1, B5, B7 e B13	12	60	2	-50	5	Amarelo
B6, B14, B3 e B8	12	60	2	-50	7,5	Roxo
B4, B6, B12 e B14	12	60	2	-50	15	Castanho
B11	12	60	2	-50	7,5	Azul
B10	12	60	2	-50	5	Vermelho

## Deposição 2:

Tabela 7.3- Condições de deposição PVD para os filmes finos de  $\text{TiO}_x$ 

Nº	Dia	T (°C) Câmara	Filme	Substratos	P <sub>base</sub> (mbar)	Duração (s)	$\Phi$ Ar (%)	$\Phi$ O <sub>2</sub> (%)	Modo	Pressão (mbar)	Potencial (V)	Corrente (A)	Aspecto Filme
1	12.05.11	90	TiOx	Latão; Aço	8,0E-05	600	3	-	Rotativo	2,7E-03	409	7	Cam. Adesão Ti
						600	3	35	Rotativo	3,8E-03	440	7	Amarelo
2	13.05.11	90	TiOx	Latão; Aço	8,0E-05	600	3	-	Rotativo	3,2E-03	425	7	Cam. Adesão Ti
						1200	3	35	Rotativo	3,4E-03	440	7	Purpura
3	16.05.11	24	TiOx	Latão; Aço	7,5E-05	600	3	-	Rotativo	3,00E-03	404	7	Cam. Adesão Ti
						1800	3	35	Rotativo	3,60E-03	439	7	Azul
4	16.05.11	29	TiOx	Latão; Aço	9,00E-05	600	3	-	Rotativo	3,40E-03	414	7	Cam. Adesão Ti
						2400	3	35	Rotativo	4,00E-03	438	7	Azul
5	17.05.11	32	TiOx	Latão; Aço	9,00E-05	600	3	-	Rotativo	3,00E-03	414	7	Cam. Adesão Ti
						3000	3	35	Rotativo	4,40E-03	439	7	Azul
6	18.05.11	33	TiOx	Latão; Aço	8,50E-05	600	3	-	Rotativo	3,20E-03	415	7	Cam. Adesão Ti
						3600	3	35	Rotativo	4,40E-03	440	7	Azul Claro

### Filmes finos de oxinitreto de Titânio ( $\text{TiN}_2\text{O}_2$ )

Parâmetros registados na etapa de etching:

**Tabela 7.4 - Condições da etapa de etching.**

<b>Fluxo de Ar (%)</b>	<b>I (A)</b>	<b>Frequência (kHz)</b>	<b>Tempo (s)</b>
16	0,6	200	1800

### Deposição 3:

**Tabela 7.5 - Condições de deposição dos filmes finos de Oxinitreto de Titânio.**

<b>Amostras</b>	<b><math>\Phi</math> Ar (%)</b>	<b><math>\phi N_2 O_2</math> (%)</b>	<b>I (A)</b>	<b>Polarização (V)</b>	<b>t (s)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Cor</b>
<b>C3, C7, C11 e C15</b>	12	18	2	-50	3600	100	Castanho

## Deposição 4:

Tabela 7.6 - Condições dos filmes finos de Oxinitreto de titânio produzidos.

Nº	Dia	T (°C) Câmara	Filme	Substratos	P <sub>base</sub> (mbar)	Duração (s)	Φ Ar (%)	Φ N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Modo	Pressão (mbar)	Potencial (V)	Corrente (A)	Potência (W)	Aspecto Filme
1	9.05.11	85	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Latão; Aço	4,0E-05	600	3	-	Rotativo	2,8E-03	415	7	2900	Cam. de adesão Ti
						1800	3	12,5	Rotativo	2,9E-03	440	7	3100	Cinza escuro
2	13.05.11	95	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Latão; Aço	3,4E-05	600	3	-	Rotativo	4,0E-03	416	7	2920	Cam. de adesão Ti
						1800	3	15	Rotativo	4,2E-03	445	7	3120	Inox-Verde; Latão-Púrpura escuro
3	17.05.11	31	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Latão; Aço	4,8E-05	600	3	-	Rotativo	3,00E-03	408	7	2870	Cam. de adesão Ti
						1800	3	17,5	Rotativo	4,20E-03	455	7	3180	Inox-Púrpura Escuro; Latão-Azul
4	18.05.11	32	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Latão; Aço	4,60E-05	600	3	-	Rotativo	3,00E-03	412	7	2890	Cam. de adesão Ti
						1800	3	20	Rotativo	5,00E-03	468	7	3280	Amarelo
5	19.05.11	33	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Latão; Aço	4,60E-05	600	3	-	Rotativo	3,00E-03	408	7	2870	Cam. De adesão Ti
						1800	3	13,5	Rotativo	3,00E-03	449	7	3150	Púrpura escuro
6	20.05.11	31	TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Latão; Aço	4,80E-05	600	3	-	Rotativo	6,00E-03	407	7	2860	Cam. De adesão Ti
						1800	3	13	Rotativo	4,00E-03	436	7	3060	Púrpura escuro

## Filmes finos aplicados nas amostras de aço – deposição 5.

Tabela 7.7- Condições de deposição dos filmes finos depositados nas amostras de aço.

Composição do filme fino	t (min)	I (A)	Polarização (V)	$\Phi$ Ar (sccm)	Mistura (sccm)		$\Phi$ $C_2H_2$ (sccm)	Cor
					$O_2$ (15%)	$N_2$ (85%)		
$TiO_x$	15	2*	-50	60	9	-	-	Azul
$TiO_xN_yC_z$	60	2*	-50	60	15		10	Preto
$TiO_xN_y$	60	2*	-50	60	15		-	Roxo

\* **Nota:** A intensidade de corrente refere-se ao alvo de titânio.

## 7.2 Microdureza, teste de desgaste e medição da cor (L, a e b)

Foram agrupados o ensaio da medição da microdureza com o teste de desgaste e medição da cor no mesmo capítulo dado que o trabalho foi efectuado da seguinte forma: medição da microdureza, seguida do teste de desgaste, fotografia ao microscópio, fotografia com máquina fotográfica e posterior medição da cor em cada tempo de desgaste (0 min, 1 min, 5 min, 10 min, 20 min e 30 min).

### 7.2.1 Testes/ensaio em amostras só com electrodeposição.

Foram seleccionadas um conjunto de amostras de latão e prata para fazer o teste de desgaste. Estas amostras passaram apenas pela fase do polimento e pela electrodeposição (banho em níquel, cobre, ródio, ouro, etc.).

#### Microdureza

Na Tabela 7.7, estão quantificados os valores para as microdurezas do latão e da prata, isto permitirá saber as microdurezas dos substratos.

Tabela 7.8 - Microdureza da prata e do latão.

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA		Média
		15g	Vickers	
Prata	1	21,3 μm	61,31	60,75
	2	21,5 μm	60,18	
AMOSTRA	ENSAIO	CARGA		Média
		100g	Vickers	
Latão	1	34,5 μm	155,8	158,1
	2	34 μm	160,4	

Depois de medidas as microdurezas nestas amostras (latão e prata sem electrodeposição) podemos concluir que os valores pesquisados e apresentados na parte teórica deste trabalho fazem sentido. O valor obtido para a dureza da prata (60,75 HV) encaixa no intervalo pesquisado para a dureza da prata (59 até 65 HV). No caso do latão o valor de 158,1 HV também está inserido no intervalo pesquisado (150 e 200 HV).



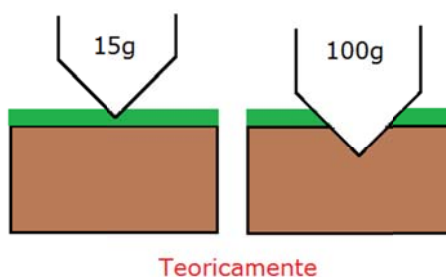
Na seguinte tabela podem ser vistos os valores para as microdurezas das amostras que sofreram electrodeposição (ródio, cobre e níquel).

**Tabela 7.9– Microdureza das amostras B2, B5, B7, B9 e B13.**

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA				Média (15g)	Média (100g)
		15g	Vickers	100g	Vickers		
B2_L_Rh	1	12,6 $\mu\text{m}$	175,2	34,7 $\mu\text{m}$	154	173,4	158,6
	2	12,8 $\mu\text{m}$	169,8	34,2 $\mu\text{m}$	158,5		
	3	12,6 $\mu\text{m}$	175,2	33,7 $\mu\text{m}$	163,3		
B5_P_Rh	1	18,8 $\mu\text{m}$	78,70	48,0 $\mu\text{m}$	80,49	78,43	80,83
	2	18,7 $\mu\text{m}$	79,54	47,8 $\mu\text{m}$	81,16		
	3	19,0 $\mu\text{m}$	77,05				
B7_P_Cu_Rh	1	18,5 $\mu\text{m}$	81,27	54,5 $\mu\text{m}$	62,43	83,56	60,12
	2	18 $\mu\text{m}$	85,85	57 $\mu\text{m}$	57,8		
	3	16,5 $\mu\text{m}^*$	102,2*				
B9_L_Cu_Ni	1	12,0 $\mu\text{m}$	193,2	36,1 $\mu\text{m}$	142,3	194,27	154,2
	2	11,9 $\mu\text{m}$	196,4	34,8 $\mu\text{m}$	153,1		
	3	12,0 $\mu\text{m}$	193,2	33,3 $\mu\text{m}$	167,2		
B13_P_Cu_Ni	1	18,7 $\mu\text{m}$	79,54	54,0 $\mu\text{m}$	63,59	85,19	64,8
	2	17,5 $\mu\text{m}$	90,83	53,5 $\mu\text{m}$	64,79		
	3	12,5 $\mu\text{m}^*$	178,0*	53,0 $\mu\text{m}$	66,02		

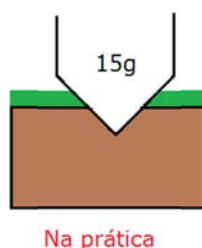
**Nota:** Os valores assinalados com um asterisco diferem muito dos valores medidos na mesma amostra com o mesmo revestimento, pelo que foram postos de parte, dado que este afastamento terá origem num erro de leitura.

Olhando de forma teórica (figura 7.1) para o teste de Vickers pode pensar-se que para a carga de 15g as indentações irão quantificar a microdureza do filme fino e a para a carga de 100g a microdureza do material base.



**Figura 7.1– Teste de Vickers com as duas cargas (15g e 100 g).**

Os resultados obtidos apontam para que já com a carga mínima de 15g a indentação quantifique a microdureza do material base (figura 7.2).



**Figura 7.2 – Teste de Vickers para a carga de 15g.**

No caso das amostras de prata: B5, B7 e B13 a microdureza medida para a carga de 15g é ligeiramente superior à da prata pura, isto deve-se ao facto de haver uma pequena influência do revestimento na medição. A indentação efectuada remete para uma microdureza combinada da prata com algum ródio ou níquel, daí a microdureza ser um pouco superior (10 a 20 HV) do que a da prata pura.

De facto para conseguir medir microdurezas de camadas tão finas seriam necessárias cargas na ordem dos miligramas. A carga mínima com este aparelho opera, 15g, é muito superior à que seria ideal para medir a espessura de uma electrodeposição ou filme fino.

### **Desgaste**

As amostras foram inseridas num frasco com moedas, chaves e panos, e postas em rotação. Inicialmente tirou-se apenas uma foto para fazer o estudo pretendido mas desde logo surgiu a necessidade de retirar pelo menos três fotografias para ter um resultado estatístico mais significativo.

O aspecto das amostras durante os tempos do teste de desgaste pode ser constatado nas seguintes tabelas:

Tabela 7.10 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B2 ao longo do teste de desgaste.

B2\_L\_Rh





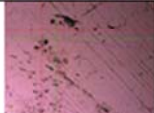
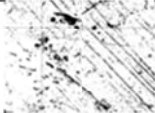


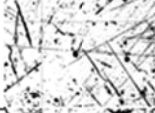

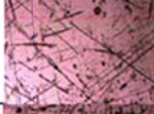
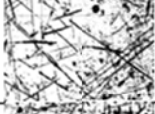


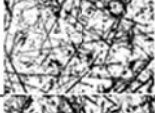



TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)	PHOTOSHOP
0			
1			
5			
10			
20			
30			

Tabela 7.11 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B5 ao longo do teste de desgaste.

B5\_P\_Rh





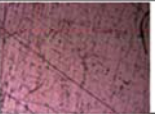


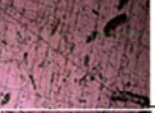









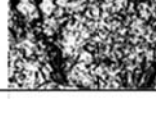
TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)	PHOTOSHOP
0			
1			
5			
10			
20			
30			

Tabela 7.12 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B7 ao longo do teste de desgaste.

B7\_P\_Cu\_Rh


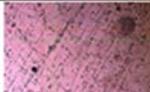
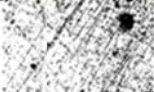

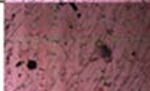
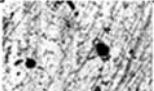

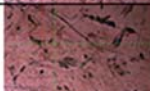
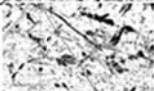

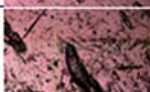



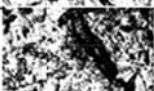



TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)	PHOTOSHOP
0			
1			
5			
10			
20			
30			

Tabela 7.13- Aspecto micro e macroscópico da amostra B9 ao longo do teste de desgaste.

B9\_L\_Cu\_Ni






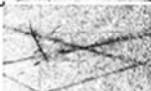







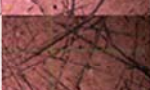
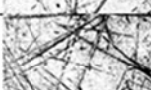





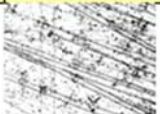

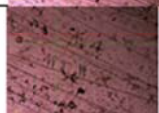



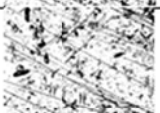

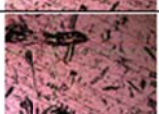
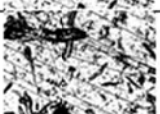


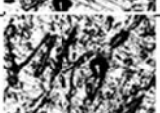



TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)	PHOTOSHOP
0			
1			
5			
10			
20			
30			



Tabela 7.14- Aspecto micro e macroscópico da amostra B13 ao longo do teste de desgaste.

B13\_P\_Cu\_Ni

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)	PHOTOSHOP
0			
1			
5			
10			
20			
30			

As imagens retiradas do microscópio foram tratadas no programa Photoshop e posteriormente inseridas no programa *ImageJ* para quantificação da área riscada. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, a variação da percentagem de riscos ao longo do tempo de desgaste foi posta em forma de gráfico. No corpo do relatório serão apresentados apenas os gráficos da evolução da percentagem de riscos ao longo do teste de desgaste, pelo que todos os valores que foram obtidos, para o teste de desgaste, no programa *ImageJ* serão postos em anexo (anexo B) para posterior consulta.

A variação do desgaste, medido em percentagem de riscos, em função do tempo, para as amostras B2, B5, B7, B9 e B13 está retratada no gráfico seguinte:

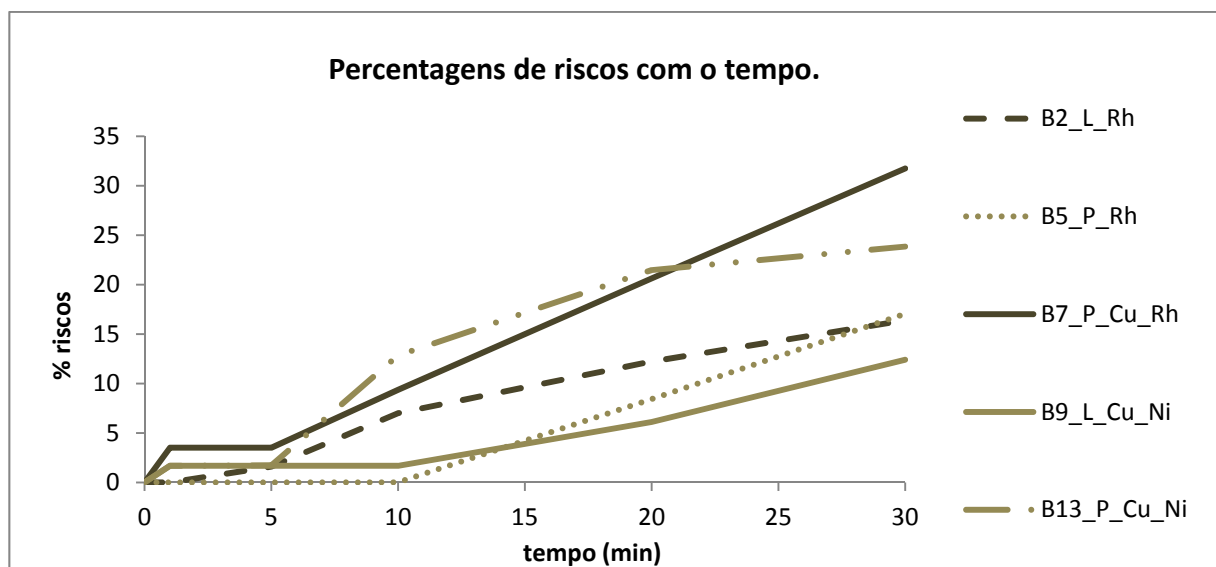


Gráfico 7.1- Percentagem de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras B2,B5,B7,B9 e B13.

A leitura do gráfico 7.1, divide os resultados em dois patamares de percentagens de riscos, ou seja, para os substratos de prata, e após 30 minutos de desgaste, as amostras apresentam percentagens de riscos na ordem dos 25% a 30%; já no latão a percentagem de riscos após 30 minutos de desgaste é no máximo de 15%. Isto pode ser explicado através da diferença de durezas do material base, que no caso do latão, e sendo este mais duro que a prata, resiste melhor aos riscos causados pelo impacto das chaves e moedas nas amostras. A única exceção foi a amostra B5\_P\_Rh que, mesmo assim apresenta percentagem de riscos na ordem dos 15%. Como neste lote de amostras foi tirada apenas uma fotografia não foi analisado o desvio padrão.

## Cor

A variação dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  que foram medidos nestas amostras ao longo do teste desgaste podem ser visualizados no gráfico 7.2 e 7.3.

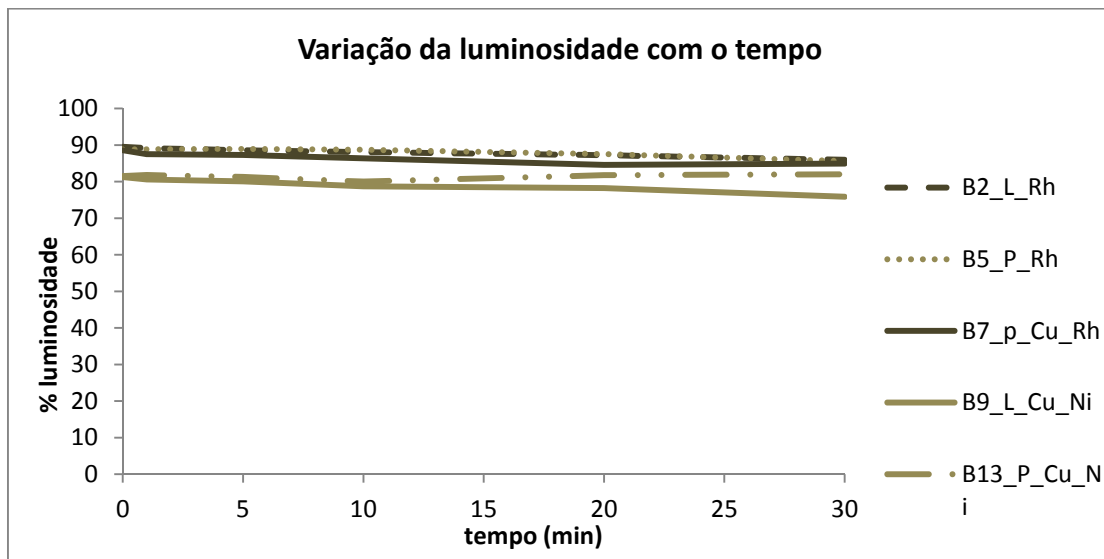


Gráfico 7.2– Variação da luminosidade nas amostras B2, B5, B7, B9 e B13.

O parâmetro  $L^*$  não sofre grande alteração após o teste de desgaste efectuado nas amostras. Consultando o gráfico pode ser observado que a queda maior na luminosidade não excede os 5% após o teste de desgaste.

De seguida será apresentada a variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  nestas mesmas amostras.

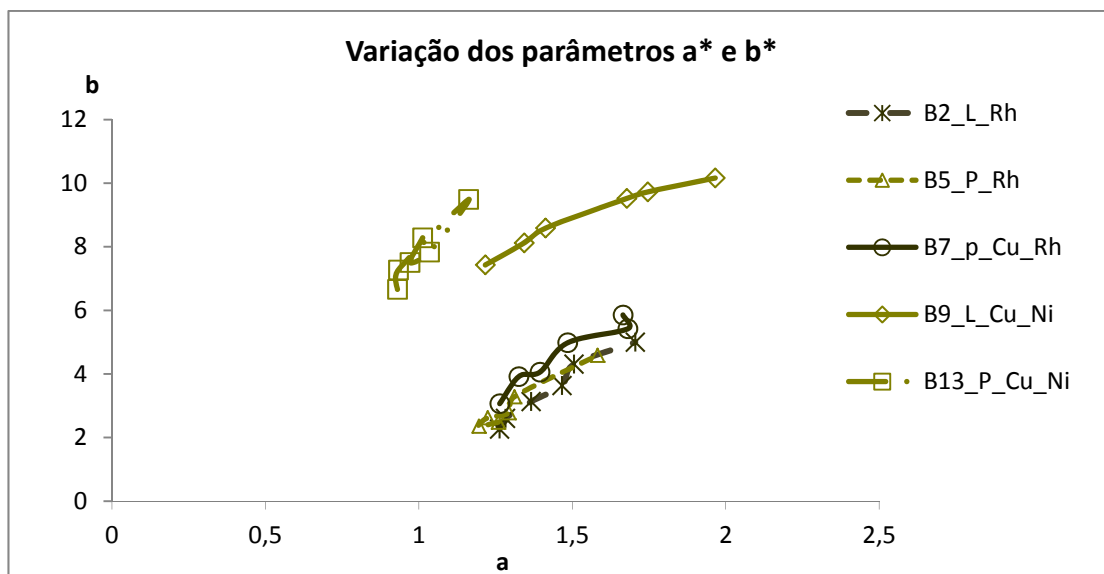


Gráfico 7.3 - Variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  nas amostras B2, B5, B7, B9 e B13.

Quanto á variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  após o teste de desgaste pode concluir-se que não é muito acentuada, logo o aspecto da amostra – cor, será igual antes e depois do teste desgaste.

Será agora apresentada a tabela com as microdurezas, os gráficos (cor e desgaste) e as fotografias das amostras ao longo do teste de desgaste que dizem respeito à electrodeposição em ouro. Esta deposição teve variantes tais como depositar directamente ouro no substrato, ou haver uma pré-camada noutro material. Assim sendo a sigla C16\_P\_Cu\_Rh\_Au refere-se à amostra C16 com substrato de prata e revestida em cobre, ródio e finalmente em ouro.

### Microdureza

Tabela 7.15 - Microdurezas das amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 e C20.

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA				Média (15g)	Média (100g)
		15g	Vickers	100g	Vickers		
C4_L_Cu_Ni_Au	1	12,2 $\mu\text{m}$	186,9	31,6 $\mu\text{m}$	185,7	184,2	173,3
	2	12,7 $\mu\text{m}$	172,5	32,0 $\mu\text{m}$	181,1		
	3	12,0 $\mu\text{m}$	193,2	34,8 $\mu\text{m}$	153,1		
C8_P_Cu_Ni_Au	1	21,0 $\mu\text{m}$	63,07	60,0 $\mu\text{m}$	51,51	63,48	52,10
	2	20,8 $\mu\text{m}$	64,29	60,0 $\mu\text{m}$	51,51		
	3	21,0 $\mu\text{m}$	63,07	59,0 $\mu\text{m}$	53,27		
C12_L_Cu_Rh_Au	1	13,4 $\mu\text{m}$	154,9	33,7 $\mu\text{m}$	163,3	163,23	157,10
	2	13,2 $\mu\text{m}$	159,6	34,9 $\mu\text{m}$	152,2		
	3	12,6 $\mu\text{m}$	175,2	34,5 $\mu\text{m}$	155,8		
C16_P_Cu_Rh_Au	1	20,5 $\mu\text{m}$	66,19	55,5 $\mu\text{m}$	60,20	75,17	59,77
	2	18,3 $\mu\text{m}$	83,06	55,7 $\mu\text{m}$	59,77		
	3	19,2 $\mu\text{m}$	76,25	55,9 $\mu\text{m}$	59,34		
C17_L_Au	1	13,5 $\mu\text{m}$	152,6	34,5 $\mu\text{m}$	155,8	149,70	154,33
	2	13,6 $\mu\text{m}$	150,4	35,0 $\mu\text{m}$	151,4		
	3	13,8 $\mu\text{m}$	146,1	34,5 $\mu\text{m}$	155,8		
C18_P_Au	1	20,7 $\mu\text{m}$	64,92	55,5 $\mu\text{m}$	60,2	74,42	56,26
	2	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	57,0 $\mu\text{m}$	57,08		
	3	17,7 $\mu\text{m}$	88,79	60,0 $\mu\text{m}$	51,51		
C19_L_Cu_Au	1	13,5 $\mu\text{m}$	152,6	35,0 $\mu\text{m}$	151,4	157,37	152,27
	2	13,0 $\mu\text{m}$	164,6	35,0 $\mu\text{m}$	151,4		
	3	13,4 $\mu\text{m}$	154,9	34,7 $\mu\text{m}$	154,0		
C20_P_Cu_Au	1	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	56,0 $\mu\text{m}$	59,13	69,24	58,30
	2	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	56,3 $\mu\text{m}$	58,5		
	3	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	56,9 $\mu\text{m}$	57,28		

Novamente pode ser concluído, tal como nas primeiras amostras, que para a carga mínima de 15g a indentação efectuada remete para a microdureza do material base. Consultando a tabela 7.14, e olhando para os valores médios das microdurezas, observa-se que nos substratos de prata rondam os 65HV e nos de latão os 155 HV.

### Desgaste

O comportamento das amostras ao longo do teste de desgaste está expresso nas seguintes tabelas:



Tabela 7.16- Aspecto micro e macroscópico da amostra C4 ao longo do teste de desgaste.

**C4\_L\_Cu\_Ni\_Au**


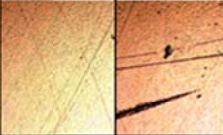
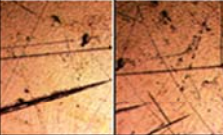
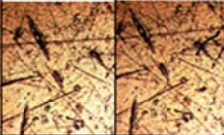







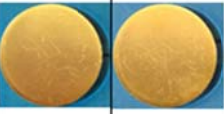
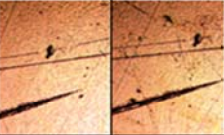
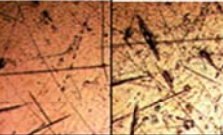
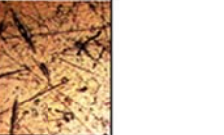





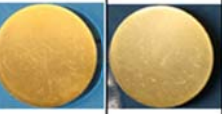
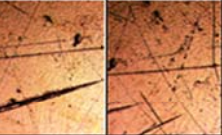
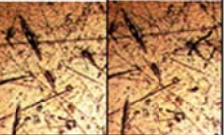




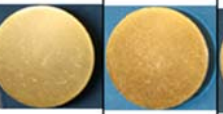
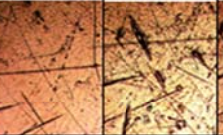
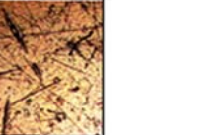




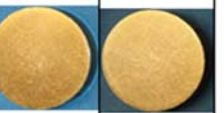
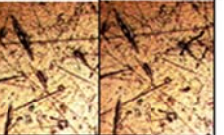

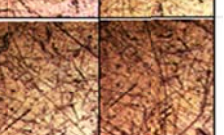






TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.17- Aspecto micro e macroscópico da amostra C8 ao longo do teste de desgaste.







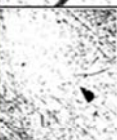
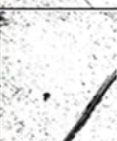





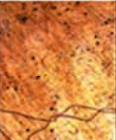



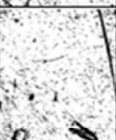
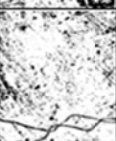

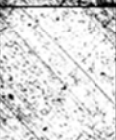








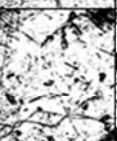
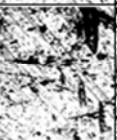




















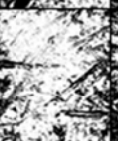

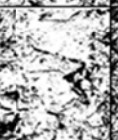
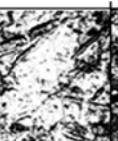






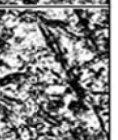
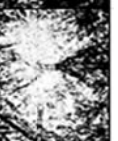
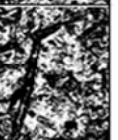
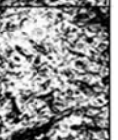

		C8_P_Cu_Ni_Au									
TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.18- Aspecto micro e macroscópico da amostra C12 ao longo do teste de desgaste.

C12\_L\_Cu\_Rh\_Au


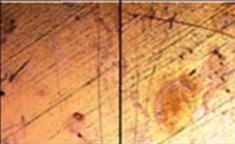
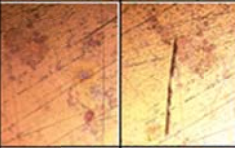
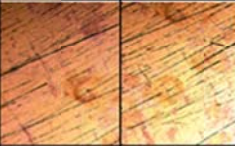





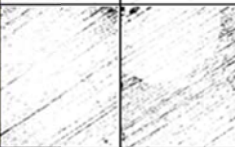





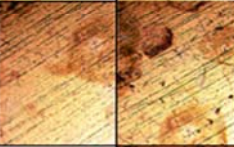
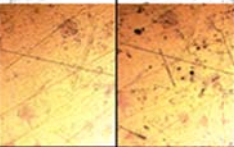
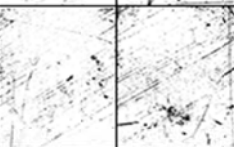

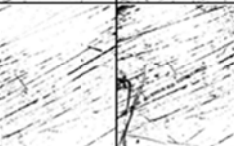
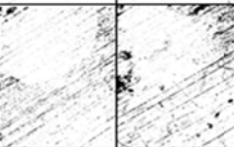
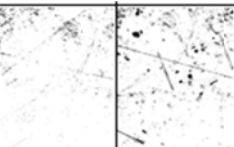
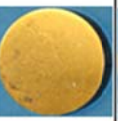
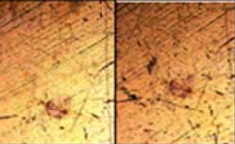
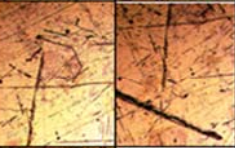

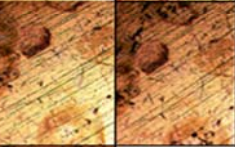
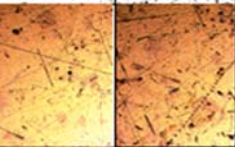
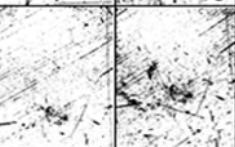

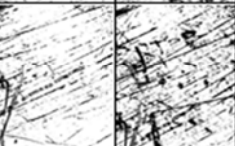
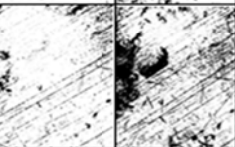
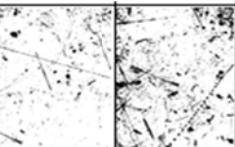

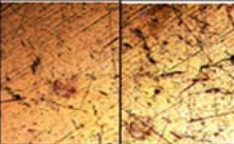
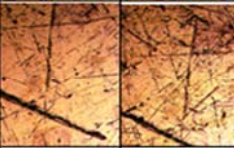
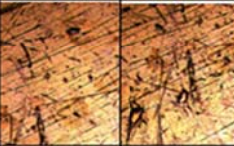
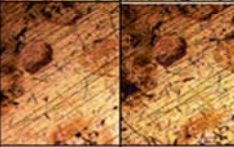
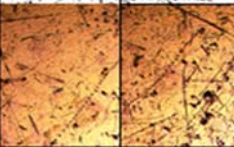
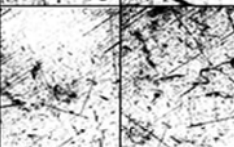

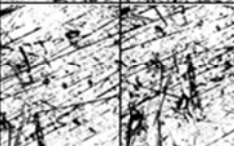
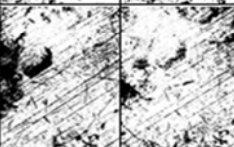
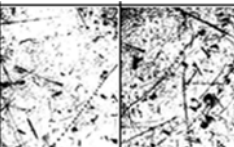

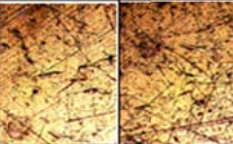
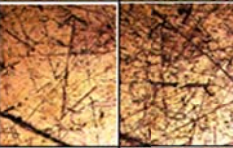
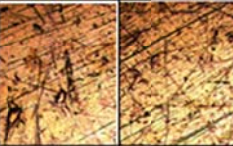
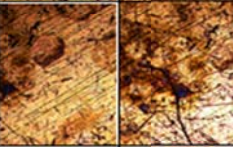
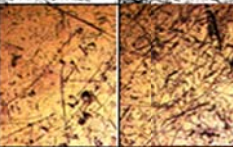
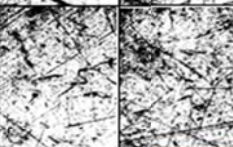
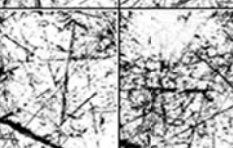
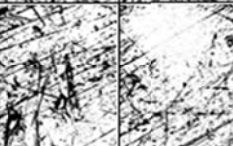
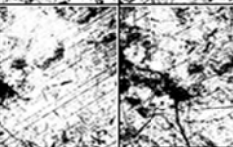
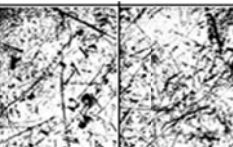

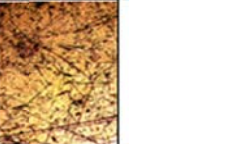
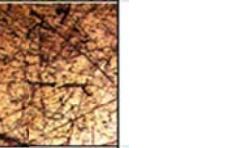
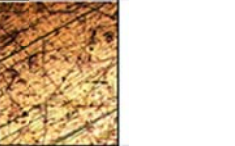
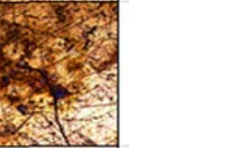
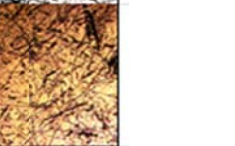
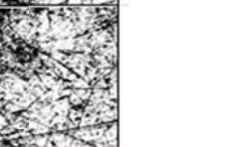
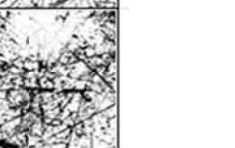

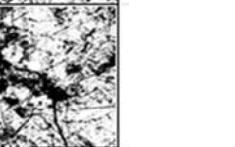
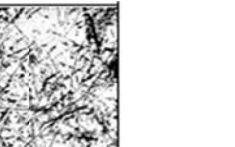
TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.19- Aspecto micro e macroscópico da amostra C16 ao longo do teste de desgaste.

C16\_P\_Cu\_Rh\_Au


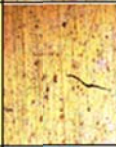


























































TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.20- Aspecto micro e macroscópico da amostra C17 ao longo do teste de desgaste.

C17\_L\_Au





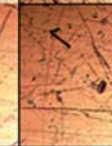



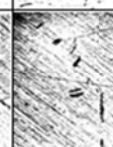

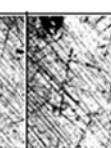




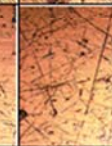
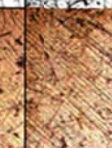



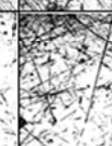
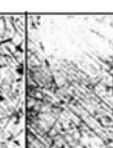












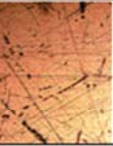




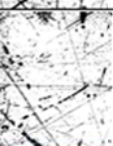









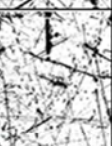
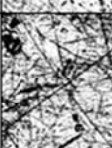









TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.21- Aspecto micro e macroscópico da amostra C18 ao longo do teste de desgaste.

C18\_P\_Au




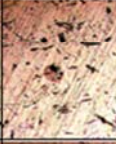

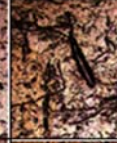
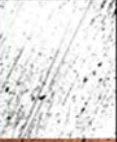

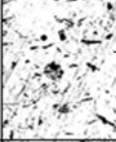
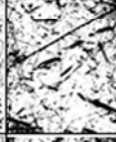
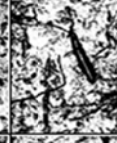

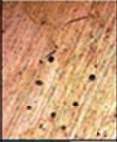


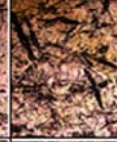

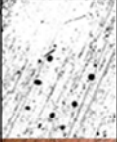
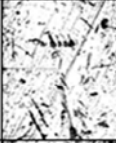
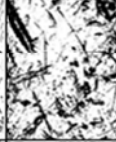
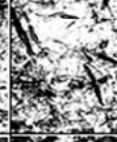








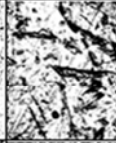
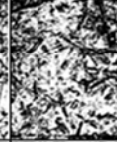
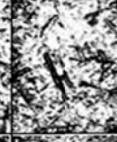



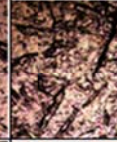



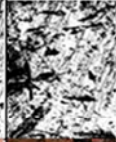
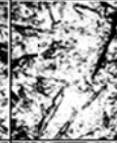
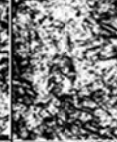




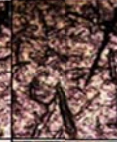



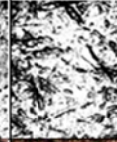
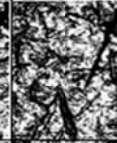








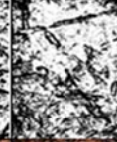



TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)						PHOTOSHOP					
		A	B	C	D	E		A	B	C	D	E	
0													
1													
5													
10													
20													
30													



Tabela 7.22- Aspecto micro e macroscópico da amostra C19 ao longo do teste de desgaste.

C19\_L\_Cu\_Au




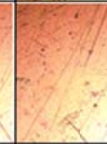
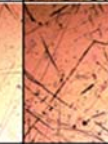
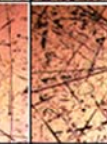
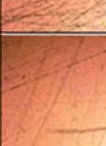

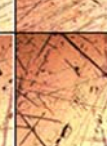

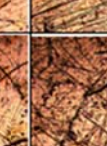


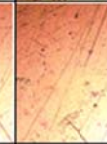
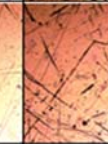
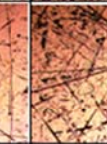
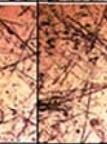

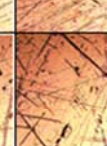

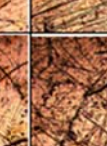


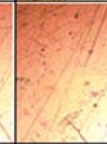
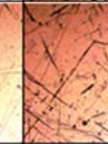
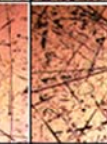
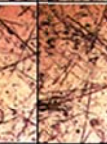

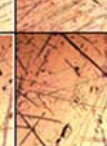

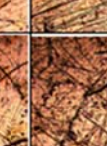



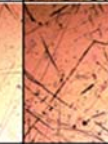
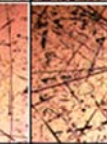
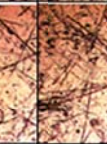



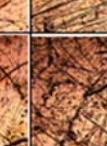




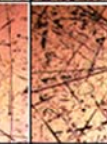
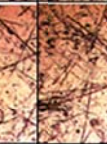



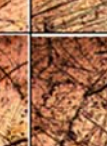




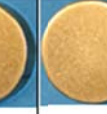
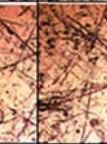







































































TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.2.1.15 - Aspecto micro e macroscópico da amostra C20 ao longo do teste de desgaste.

## C20\_P\_Cu\_Au

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



O gráfico obtido para a variação da percentagem de riscos em função do tempo de desgaste, para as amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 E C20 foi o seguinte:

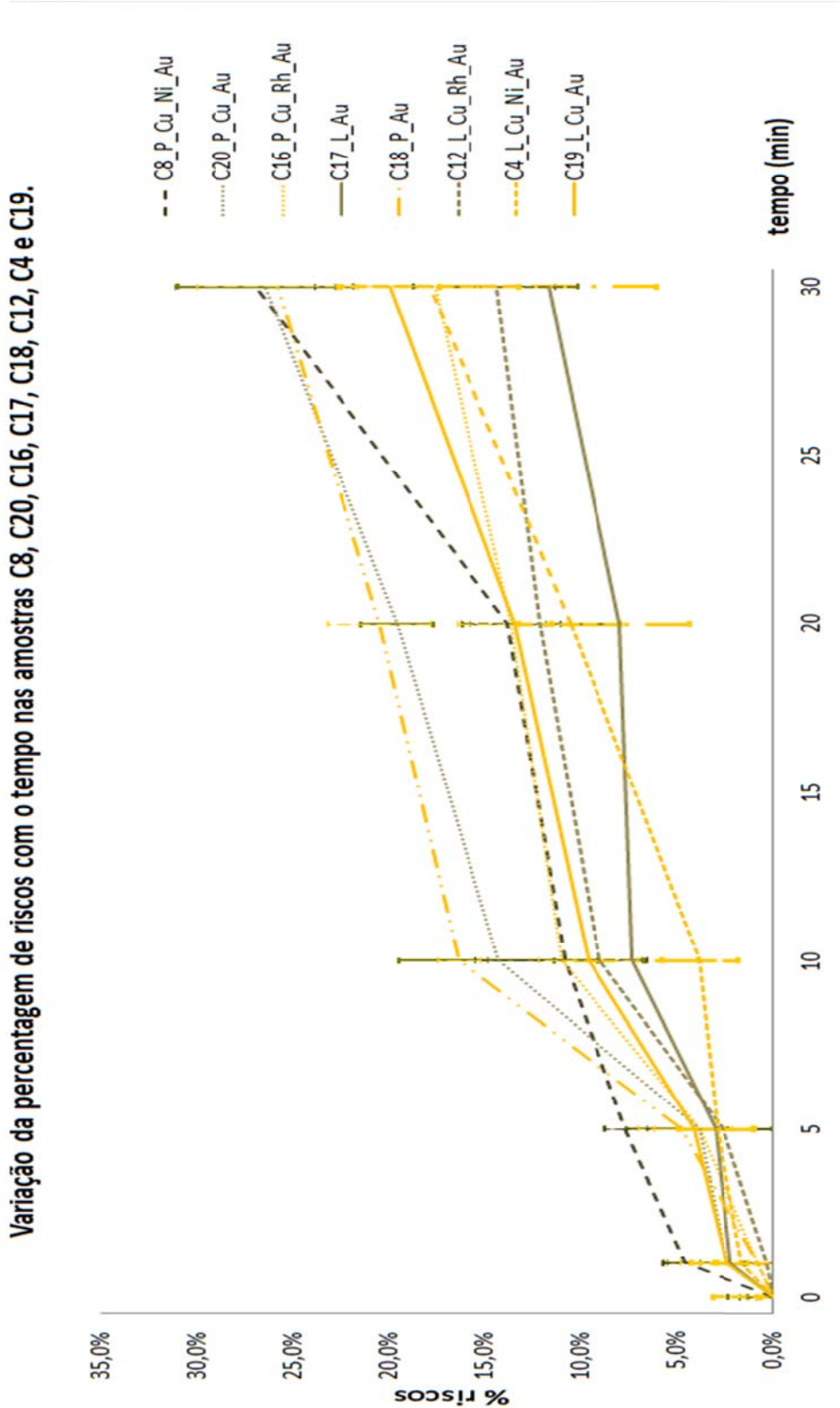


Gráfico 7.4 - Percentagem de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras C4,C8,C12,C16 e C17.

Olhando para o gráfico 7.4, é notório o crescimento da percentagem de riscos ao longo do tempo de desgaste. As amostras com substrato de latão apresentam, ao fim de 30 minutos de desgaste, percentagens de riscos que variam entre 10 e 17% e os de prata 25%.

Estas percentagens foram obtidas através do *software ImageJ* (anexo B) e como foram retiradas mais fotos por amostra foi efectuada uma média das percentagens de riscos. Assim sendo, estes resultados conseguem dar mais realidade ao estado final da amostra dado que com 5 fotos já é abrangida grande parte da superfície da amostra.

Quanto ao desvio padrão, apresenta nos primeiros tempos de desgaste um intervalo pequeno, no entanto nos tempos de 20 e 30 minutos começa esse intervalo a alargar consideravelmente ( $\pm 10$  a 15% de riscos).

### Cor

Do mesmo modo são apresentados os gráficos que mostram a variação de cor e luminosidade nas peças revestidas em ouro e que sofreram o teste de desgaste.

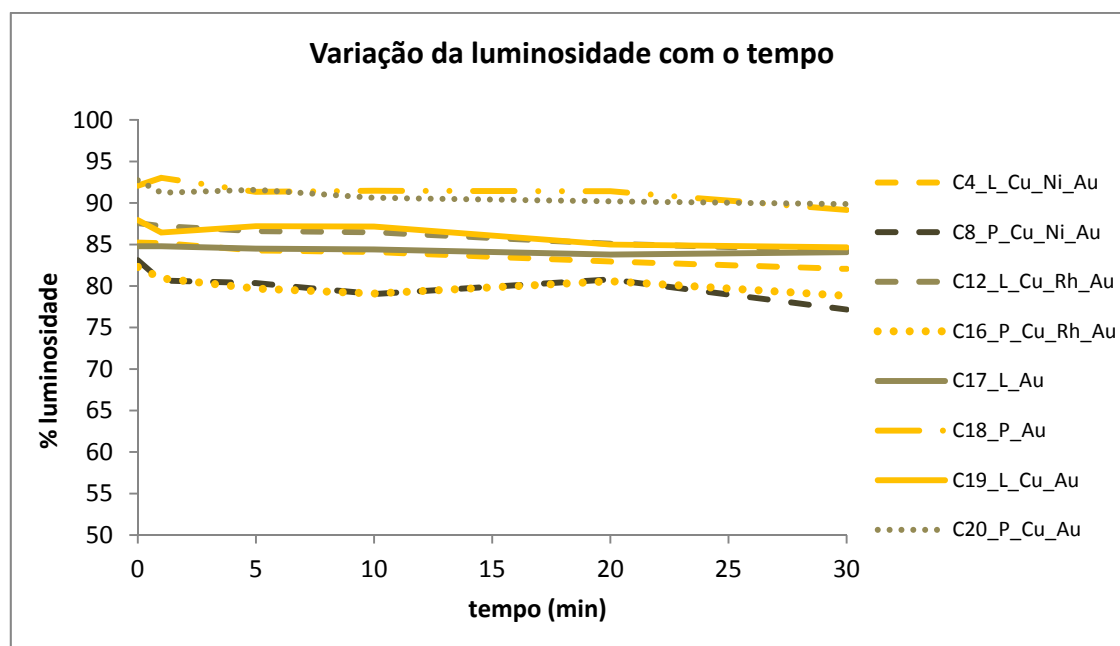


Gráfico 7.5 - Variação do parâmetro  $L^*$  nas amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 e C20.

Analisando para o gráfico 7.5, observa-se que o parâmetro  $L^*$  não varia significativamente com o decorrer do teste de desgaste. Quanto aos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  também não existe grande variação aquando do teste de desgaste, como mostra o gráfico 7.6.

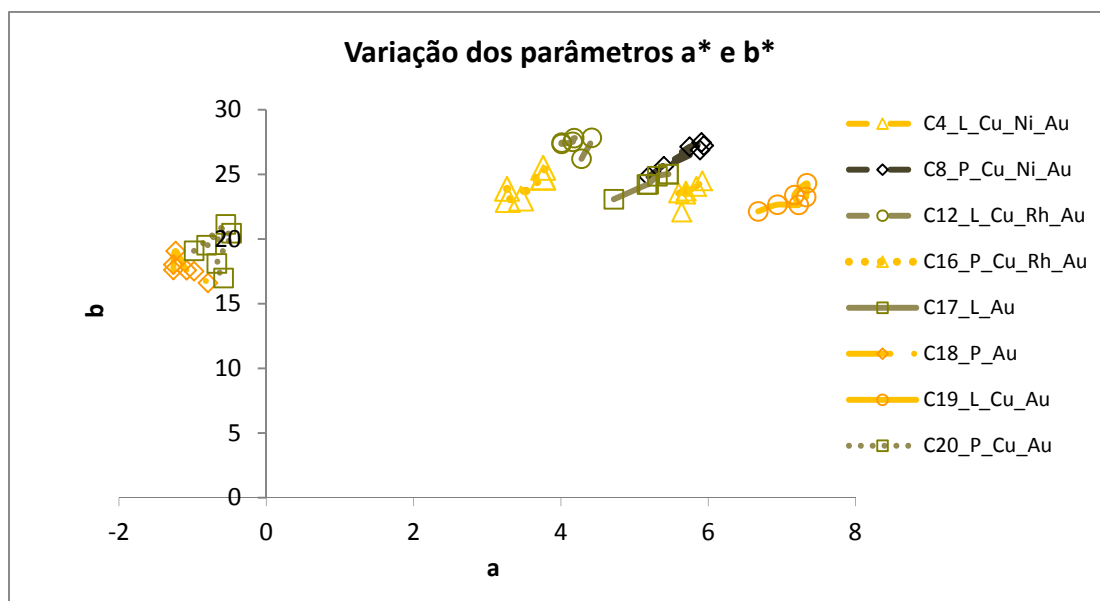


Gráfico 7.6 - Variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  nas amostras C4, C8, C12, C16, C17, C18, C19 e C20.

### 7.2.2 Teste/ensaio em amostras com electrodeposição e PVD

O principal objectivo de fazer testes de desgaste nestas peças será saber que influência terá uma pré-camada nas amostras que, posteriormente serão revestidas por um filme fino. Pretende saber-se se a adesão melhora, se a dureza aumenta e se a resistência aos riscos também melhora com a electrodeposição. Posto isto, foram revestidas amostras com a técnica PVD que já possuíam um pré-revestimento por electrodeposição. O tempo presente em cada etiqueta que acompanha a amostra refere-se ao tempo de deposição dentro da câmara de PVD, por exemplo a etiqueta B1\_L\_Rh\_5min diz respeito à amostra B1 cujo substrato é de latão, foi revestido em ródio e esteve na câmara de deposição 5 minutos.

**Microdureza****Tabela 7.23 - Microdurezas das amostras B1, B3, B4, B5, B6, B7, B12 e B13.**

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA				Média (15g)	Média (100g)
		15g	Vickers	100g	Vickers		
B1_L_Rh_5min	1	13,0 $\mu\text{m}$	164,4	32,5 $\mu\text{m}$	175,6	164,4	167,07
	2	13,0 $\mu\text{m}$	164,4	33,5 $\mu\text{m}$	165,2		
	3	13,0 $\mu\text{m}$	164,4	34,0 $\mu\text{m}$	160,4		
B3_L_Rh_7,5min	1	12,7 $\mu\text{m}$	172,5	34,5 $\mu\text{m}$	155,8	172,5	160,5
	2	12,7 $\mu\text{m}$	172,5	33,5 $\mu\text{m}$	165,2		
	3	12,7 $\mu\text{m}$	172,5	34,5 $\mu\text{m}$	155,8		
B4_L_Rh_15min	1	12,5 $\mu\text{m}$	178	32,8 $\mu\text{m}$	172,4	190,6	175,05
	2	11,7 $\mu\text{m}$	203,2	32,3 $\mu\text{m}$	177,7		
	3	12,5 $\mu\text{m}$	178	32,8 $\mu\text{m}$	172,4		
B5_P_Rh_5min	1	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	56,0 $\mu\text{m}$	59,13	69,54	61,85
	2	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	52,5 $\mu\text{m}$	67,28		
	3	15,0 $\mu\text{m}^*$	123,6*	56,0 $\mu\text{m}$	59,13		
B6_P_Rh_15min	1	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	57,0 $\mu\text{m}$	57,08	69,54	57,08
	2	17,3 $\mu\text{m}^*$	92,94*				
B6_P_Rh_7,5min	1	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	56,5 $\mu\text{m}$	58,09	69,54	58,09
	2	18,0 $\mu\text{m}^*$	85,85*				
B7_P_Cu_Rh_5min	1	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	51,5 $\mu\text{m}$	69,92	69,54	65,8
	2	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	52,5 $\mu\text{m}$	67,28		
	3	16,0 $\mu\text{m}^*$	108,6*	55,5 $\mu\text{m}$	60,20		
B12_L_Cu_Ni_15min	1	12,0 $\mu\text{m}$	193,2	34,0 $\mu\text{m}$	160,4	170,7	159,45
	2	13,7 $\mu\text{m}$	148,2	34,2 $\mu\text{m}$	158,5		
B13_P_Cu_Ni_5min	1	17,5 $\mu\text{m}^*$	98,83*	55,5 $\mu\text{m}$	60,20	69,54	58,93
	2	15,7 $\mu\text{m}^*$	112,8*	56,5 $\mu\text{m}$	58,09		
	3	20,0 $\mu\text{m}$	69,54	56,3 $\mu\text{m}$	58,5		

**Nota:** Os valores assinalados com um asterisco afastam-se muito dos valores anteriormente medidos pelo que foram postos de parte, dado que este afastamento terá origem num erro de leitura.

As microdurezas das amostras B8, B10, B11 e B14 não foram possíveis de medir dado a limitações do aparelho onde era feito o ensaio de Vickers. Este aparelho apresentava a dificuldade de retirar a leitura das indentações em cores muito escuras.

As microdurezas registadas na tabela 7.22, dizem respeito à microdureza do material base com uma pequena contribuição do revestimento, mesmo com a carga de 15g. As amostras de prata rondam os 65HV e as de latão os 155HV.

### **Desgaste**

As imagens que se seguem mostram a evolução das amostras ao longo do tempo de desgaste. Foram seleccionadas para comparação amostras com o mesmo substrato e mesma electrodeposição mas com tempos de deposição na câmara PVD diferentes. No momento em que foram tratadas as fotografias no programa Photoshop verificou-se que algumas fotografias não podiam ser tratadas por terem ficado demasiado escuras, pelo que nas tabelas irá aparecer o termo “não tratada” quando as ditas fotografias escuras não foram analisadas.

Tabela 7.24- Aspecto micro e macroscópico da amostra B1 ao longo do teste de desgaste.

B1\_L\_Rh\_PVD (TiO<sub>2</sub>)\_5 min





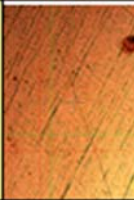

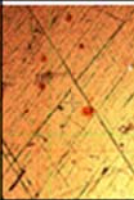



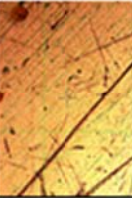


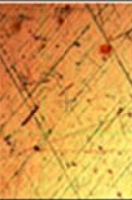


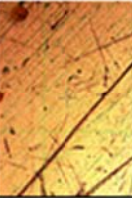
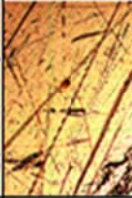
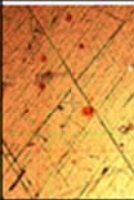
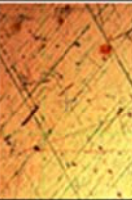
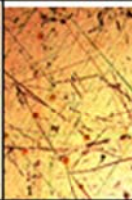


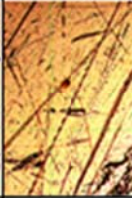

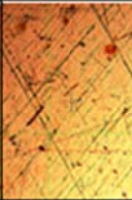
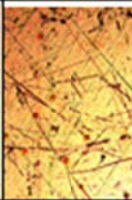
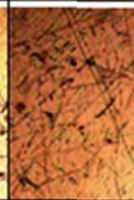

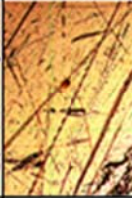


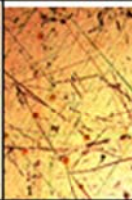
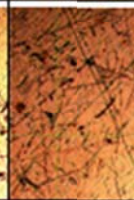


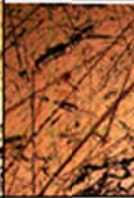





TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							



Tabela 7.25- Aspecto micro e macroscópico da amostra B3 ao longo do teste de desgaste.

B3\_L\_Rh PVD (TiO2) 7,5 min


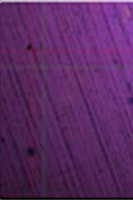
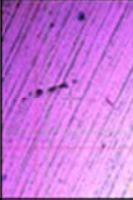
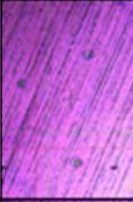


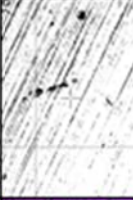

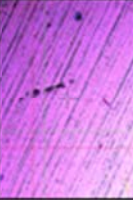

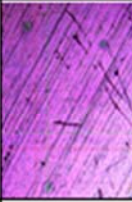

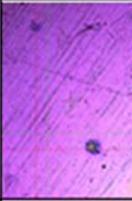




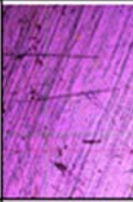
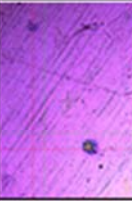
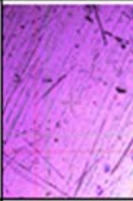

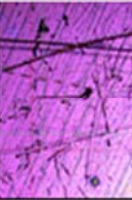

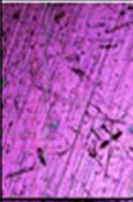
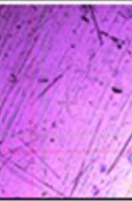
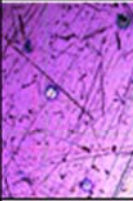



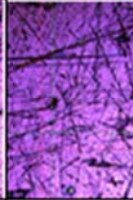
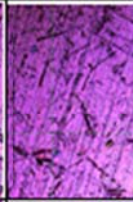
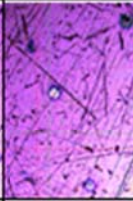
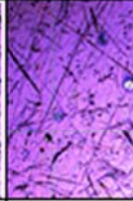


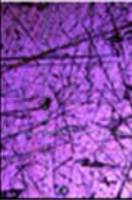


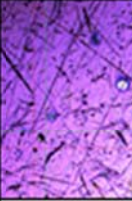




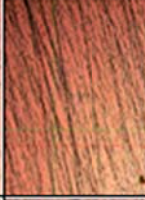

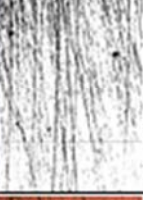
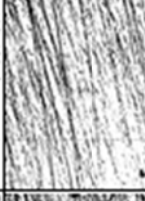













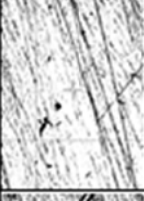
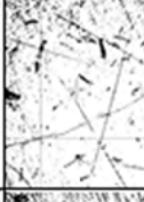

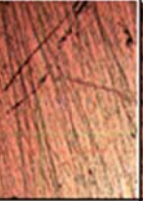

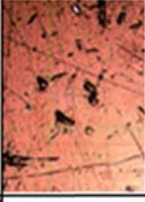
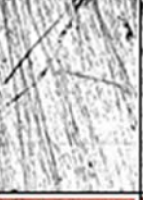
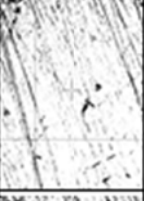
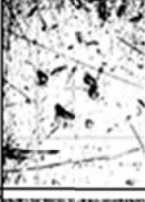

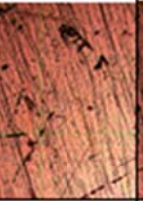

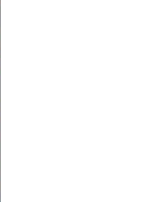


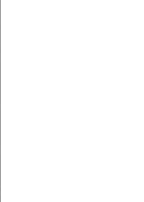
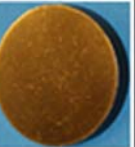
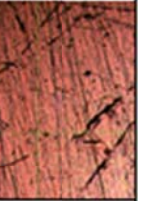


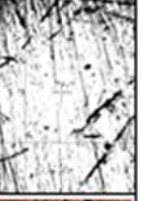


TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5					Não tratada		
10							
20							
30							

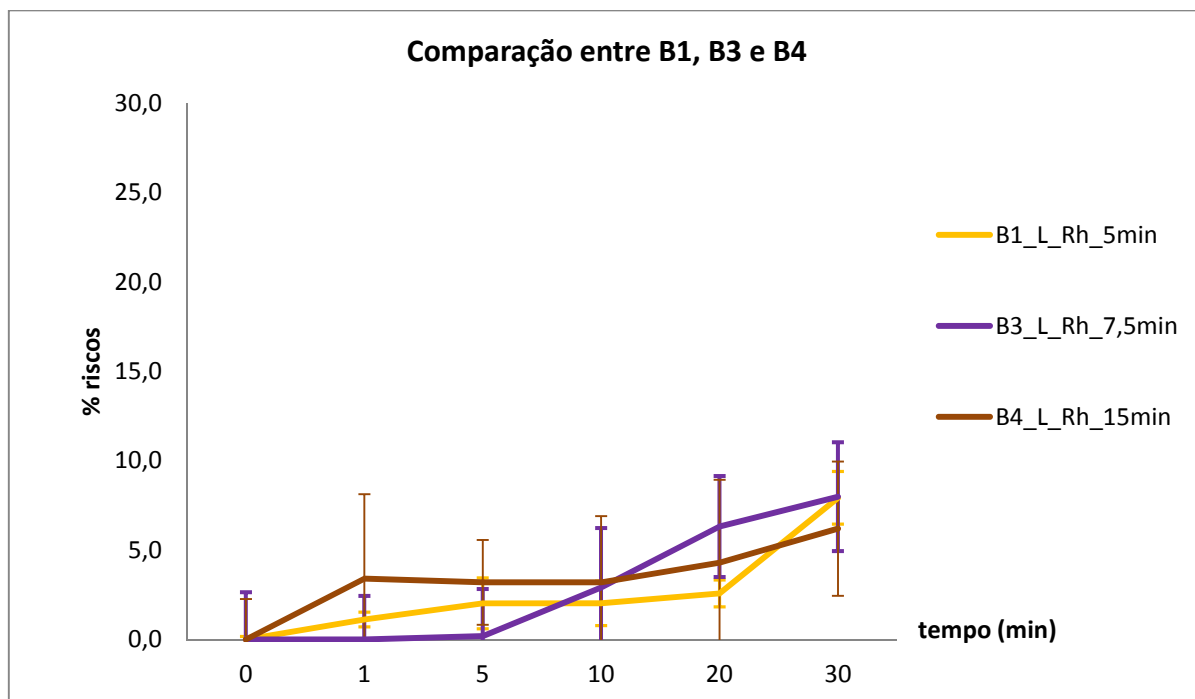
Tabela 7.26- Aspecto micro e macroscópico da amostra B4 ao longo do teste de desgaste.

B4\_L\_Rh PVD (TiO<sub>2</sub>)\_15min

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							



O gráfico obtido para as amostras B1, B3 e B4 que ilustra a percentagem de riscos ao longo do tempo foi o seguinte:



**Gráfico 7.7 - Percentagem de riscos nas amostras B1, B3, B4 ao longo do teste desgaste.**

Pela análise do gráfico 7.7, observa-se que a influência da espessura do filme fino na resistência aos riscos é quase nula, ou seja as três amostras de latão com a mesma electrodeposição em ródio apresentam percentagens de riscos na ordem dos 6% a 8%. Isto leva a concluir que a espessura do filme fino (tempo de deposição na câmara PVD) não será crucial em termos de resistência ao desgaste.

No que diz respeito ao desvio padrão, este não assume grandes variações ao longo do tempo de desgaste, pelo que o valor medido será aproximadamente o obtido  $\pm 5\%$  de riscos.

Num segundo lote, foram agrupadas as amostras de prata que possuíam electrodeposição em ródio e estiveram na câmara PVD 5min, 7,5min e 15min. Com isto, pretende-se comparar os resultados obtidos em cima para o latão.

Tabela 7.27- Aspecto micro e macroscópico da amostra B5 ao longo do teste de desgaste.

B5\_P\_Rh PVD (TiO2)\_5 min





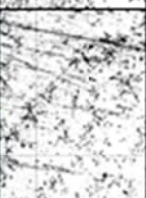
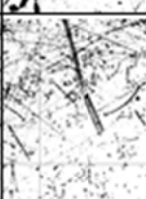





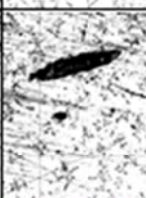
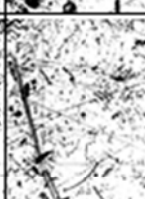
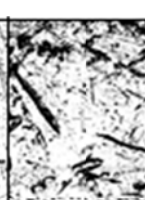

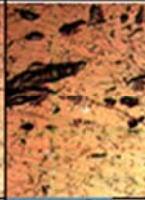
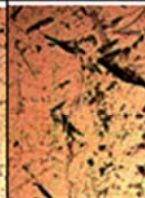

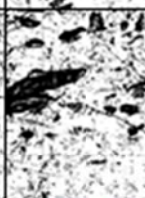
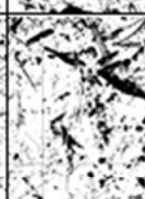





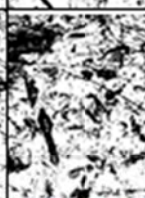

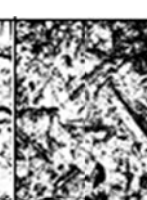


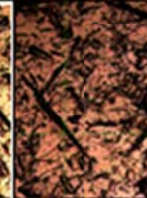

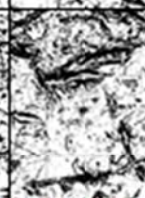
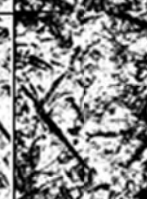





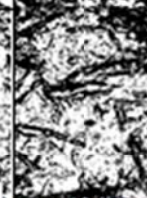


TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							



Tabela 7.28- Aspecto micro e macroscópico da amostra B6 (PVD – 7,5min) ao longo do teste de desgaste.

B6\_P\_Rh PVD (TiO2)\_ 7,5 min



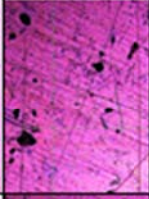
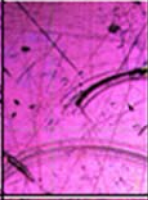


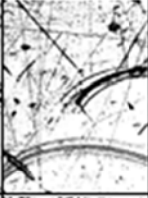

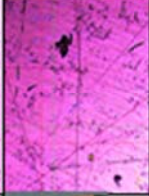
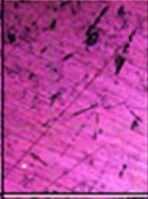
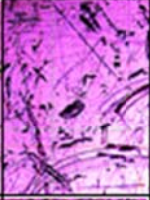
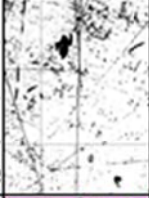
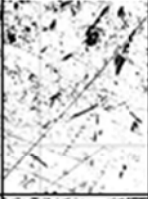


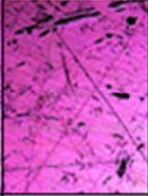
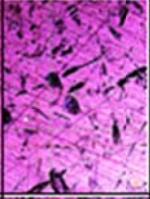
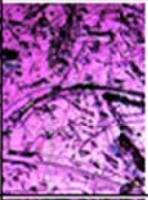

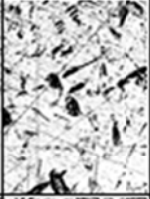
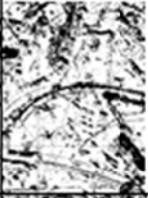

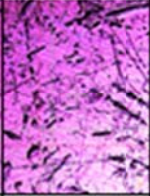
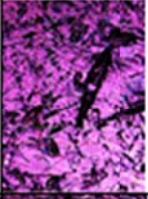
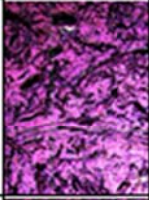
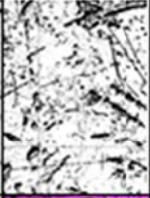

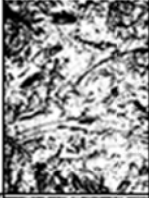

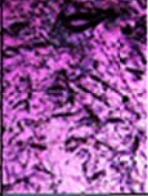
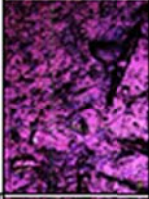


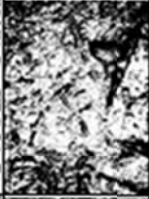


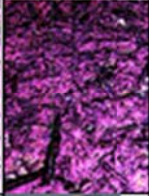




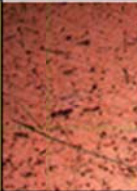











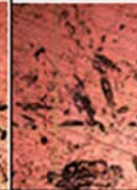



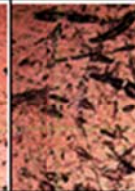

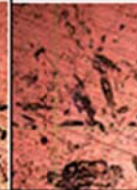
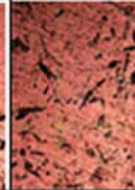


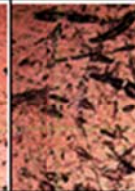

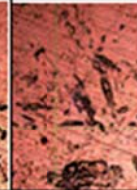
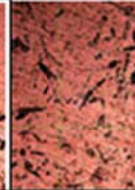


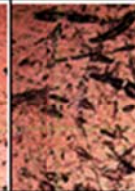


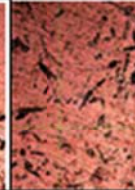









TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							

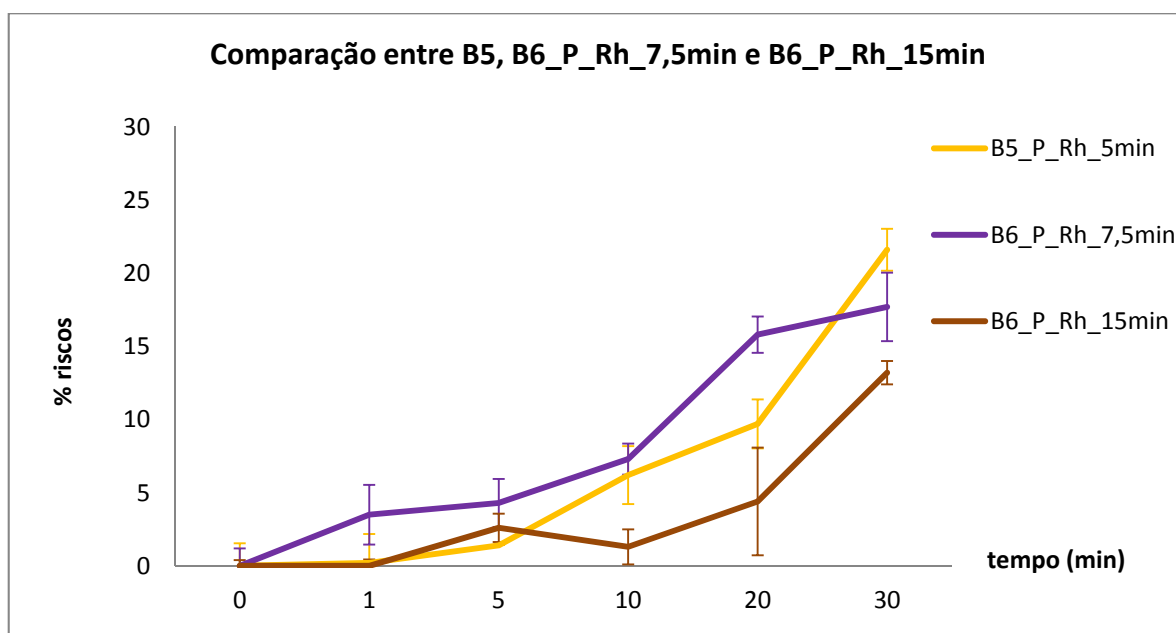


Tabela 7.29- Aspecto micro e macroscópico da amostra B6 (PVD - 15min) ao longo do teste de desgaste.

B6\_P\_Rh PVD (TiO2) \_15min

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							

O gráfico obtido para as amostras B5, B6\_7,5min e B6\_15min que ilustra a percentagem de riscos ao longo do tempo foi o seguinte:



**Gráfico 7.8 - Percentagem de riscos nas amostras B5, B6\_7,5min e B6\_15min, ao longo do teste desgaste.**

Após 30 minutos de desgaste observámos que as peças apresentam percentagens de riscos entre 13% a 22%. Neste lote de amostras observa-se que a espessura do filme (tempo de deposição) pode apresentar uma ganho de 10% em termos de riscos dado que a amostra B6\_P\_Rh\_15min apresenta 13% de riscos contra os 22% de riscos da amostra B5 que apenas esteve 5 minutos na camara de PVD.

A conclusão atrás realizada, que remete para que mais importante que o revestimento será o material base com que é feita a amostra, começa a ganhar sustentação. Com estes dois lotes de amostras de latão e de prata pode ver-se que as amostras de latão apresentam percentagens de riscos a rondar os 10% enquanto as de prata sobem para um patamar de 15 a 20%. A dureza destes dois materiais justifica os resultados obtidos pois o latão é muito mais duro que a prata, logo resiste melhor aos impactos causados pelas chaves ou moedas.

No que toca ao desvio padrão este oscila muito pouco neste lote de amostras, sendo que a variabilidade máxima teve lugar na amostra B6\_P\_Rh\_15min aos 20 minutos de desgaste e foi de  $\pm 4\%$  de riscos.

O terceiro grupo de amostras comparadas serão de prata mas com electrodeposições com cobre e ródio, sendo posteriormente postas na câmara de deposição do filme fino durante os três tempos (5min, 7,5min e 15min).



Tabela 7.30- Aspecto micro e macroscópico da amostra B7 ao longo do teste de desgaste.

B7\_P\_Cu\_Rh\_PVD (TiO<sub>2</sub>)\_5 min


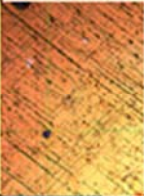

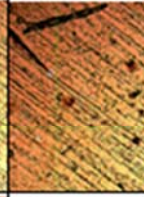
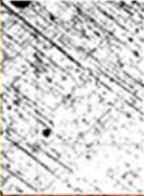

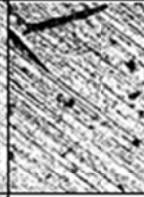

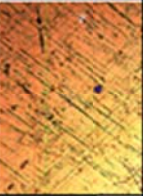

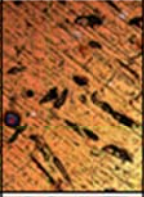
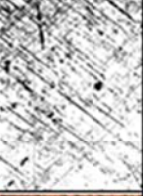

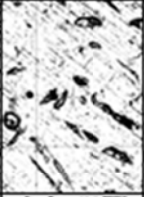





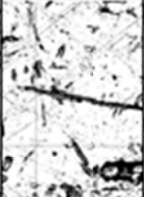
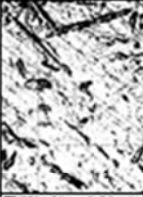





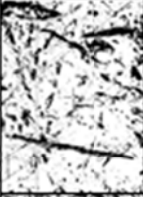




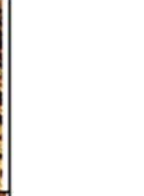







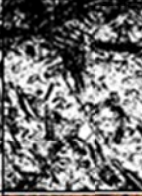




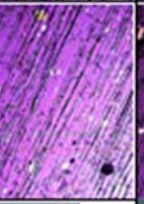
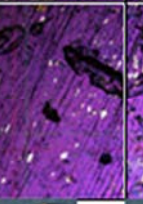
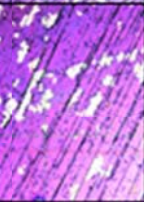
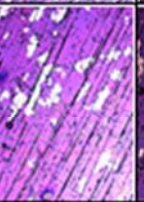
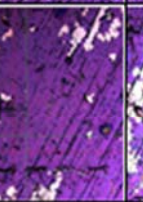

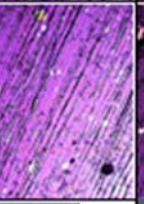
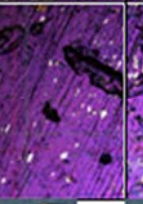
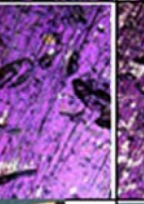
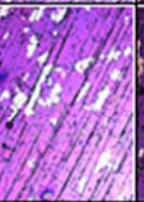
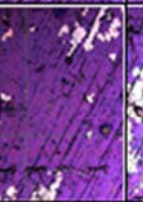
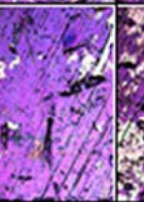

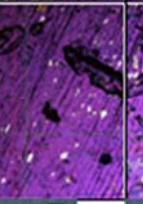
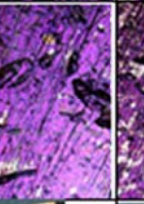
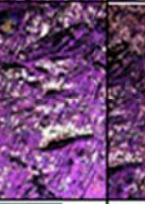
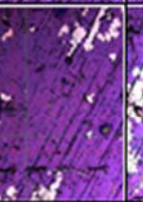
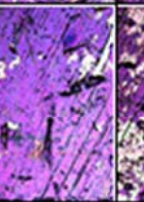
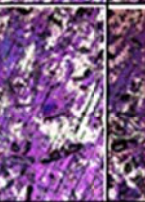

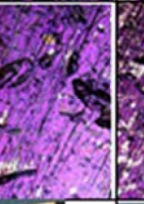
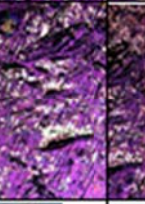

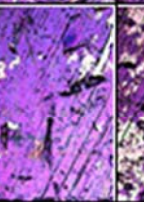
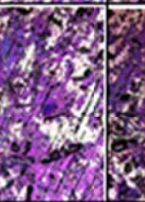


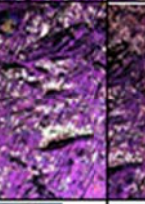


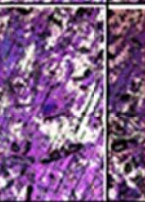







TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							



Tabela 7.31- Aspecto micro e macroscópico da amostra B8 ao longo do teste de desgaste.

B8\_P\_Cu\_Rh\_PVD (TiO<sub>2</sub>) \_7,5 min

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							

O gráfico obtido para as amostras B7 e B8 que ilustra a percentagem de riscos ao longo do tempo foi o seguinte:

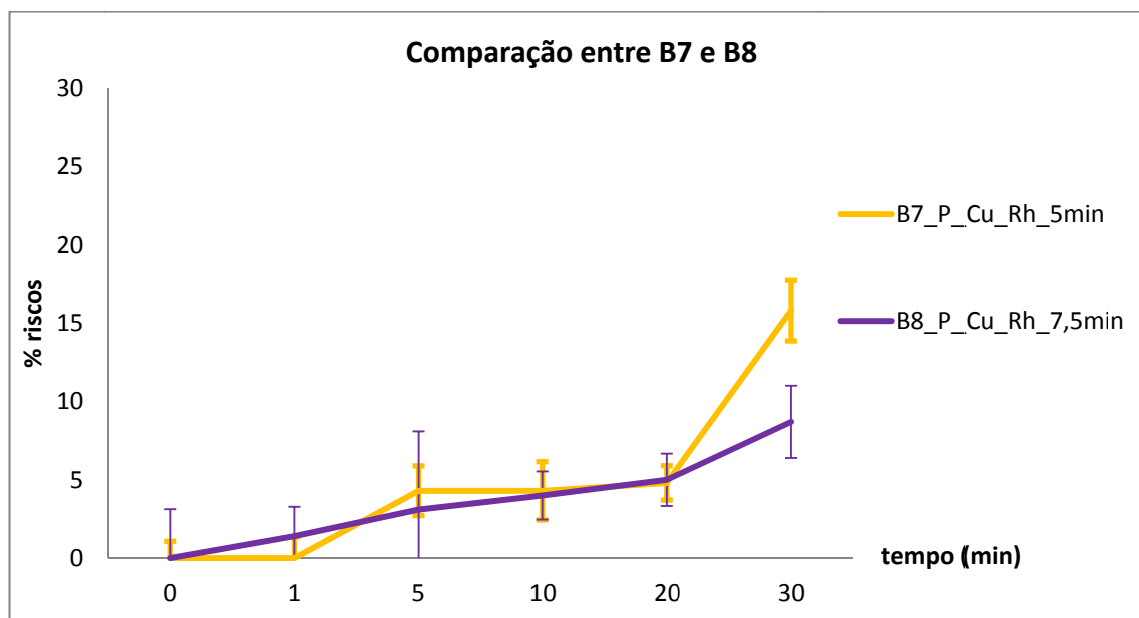




Gráfico 7.9 - Percentagem de riscos nas amostras B7 e B8, ao longo do teste de desgaste.

A amostra B7 apresenta 9% de riscos enquanto a amostra B8 apresenta 16%, no fim dos 30 minutos de desgaste. A diferença entre estes patamares de riscos deve-se à espessura do filme fino da amostra B8 ser maior (7,5 min de deposição). Há ainda a salientar que a amostra B8 foi degradando-se ao longo do tempo de desgaste, isto é houve arranque de pedaços do revestimento e não a riscagem da amostra, daí o aspecto cinzento e não roxo no fim do teste de desgaste (ver tabela 7.31). Este fenómeno terá a ver com a adesão do filme fino ao substrato ou à pré-camada de ródio.

Tabela 7.32- Aspecto da amostra B8 antes e depois do teste de desgaste.

Tempo de desgaste	Aspecto da amostra
0 minutos	
30 minutos	



Quanto ao desvio padrão, e olhando para o gráfico 7.9, nota-se que não varia mais do que 5% a 6% de riscos.

O seguinte lote de amostras diz respeito a amostras de latão em que foram electro-depositados cobre e níquel.

Tabela 7.33 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B10 ao longo do teste de desgaste.

B10\_L\_Cu\_Ni\_PVD (TiO<sub>2</sub>)\_5 min


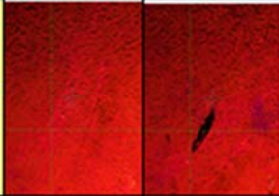
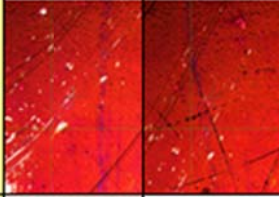

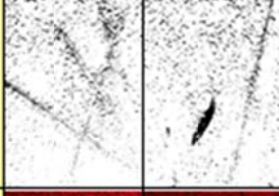



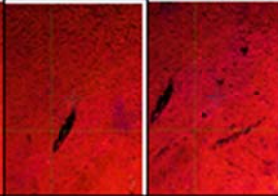
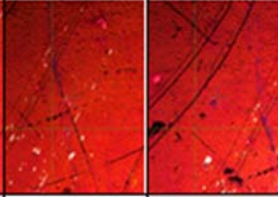
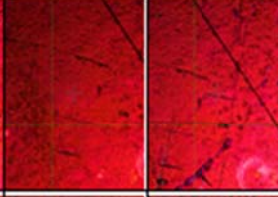
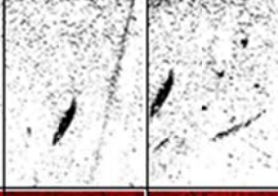



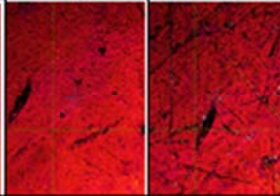
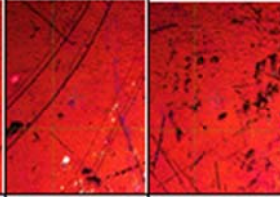
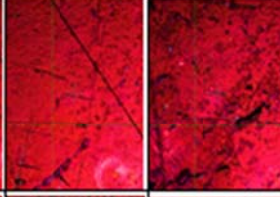
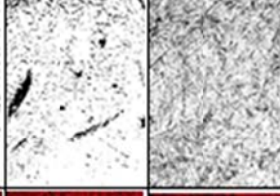
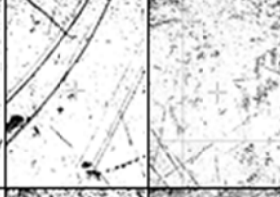
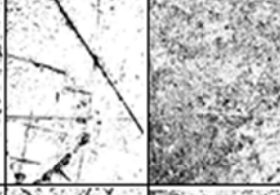

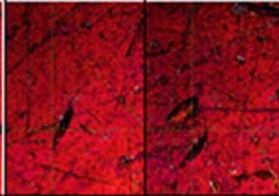
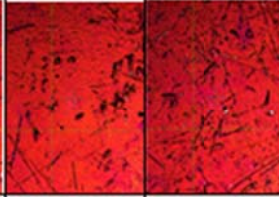
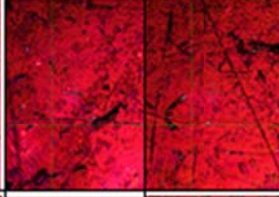
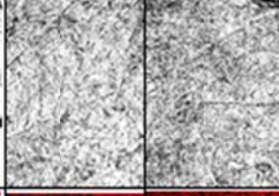
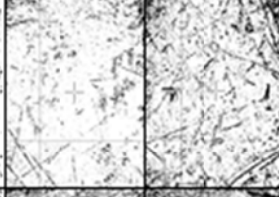
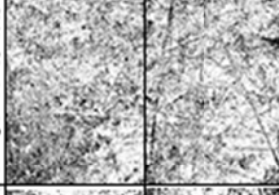

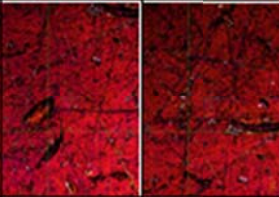
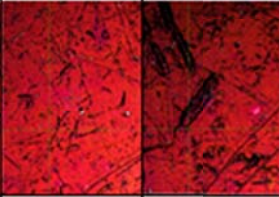
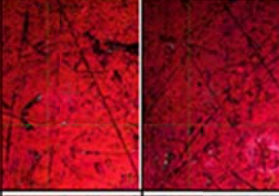
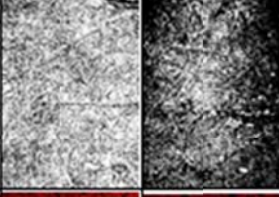
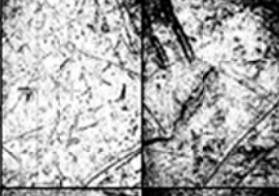
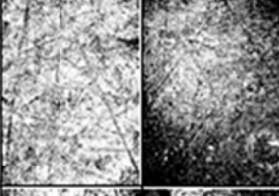

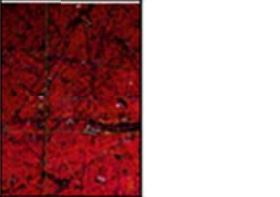


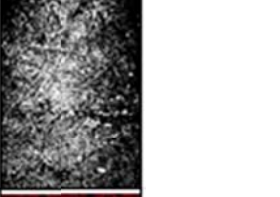

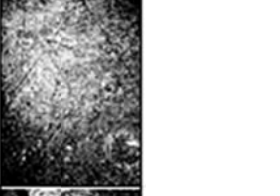
TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							

Tabela 7.34- Aspecto micro e macroscópico da amostra B11 ao longo do teste de desgaste.

B11\_L\_Cu\_Ni\_PVD (TiO<sub>2</sub>) 7,5min


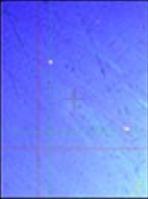
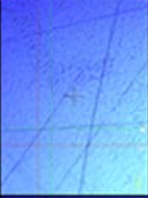
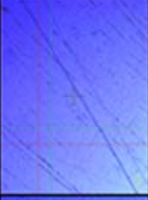

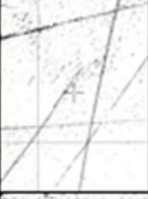
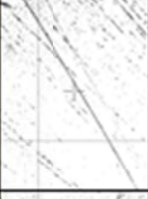

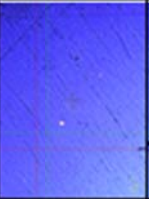

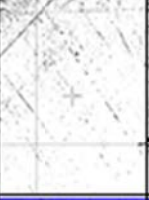


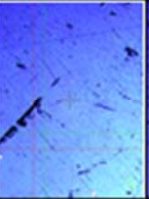
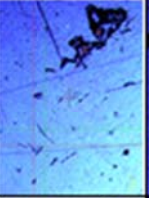
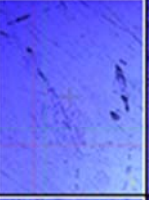
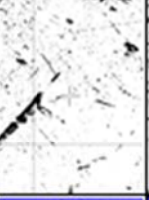
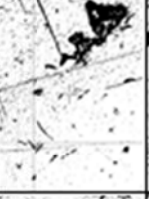
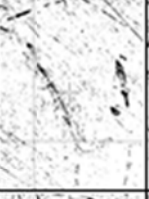

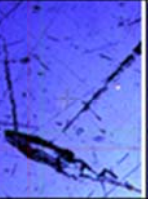
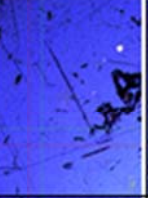
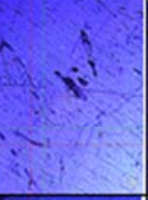

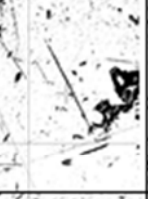
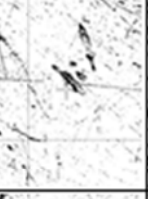

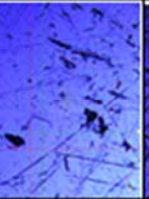
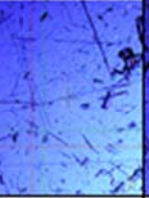
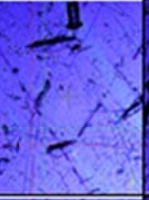
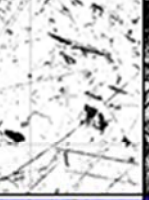

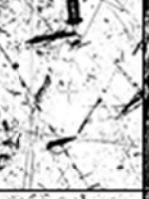

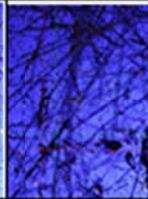
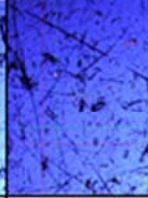
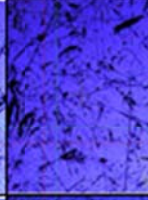


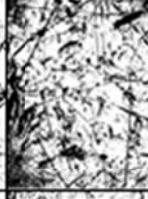


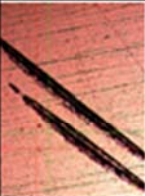



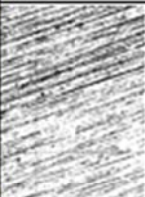


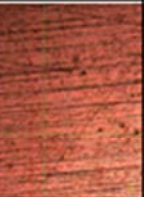

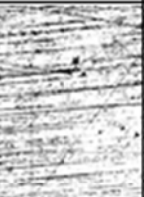





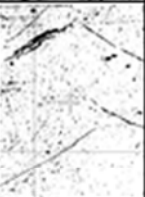
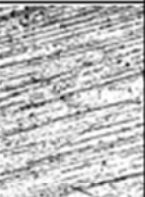


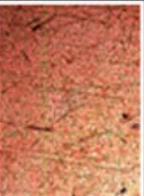

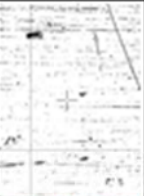
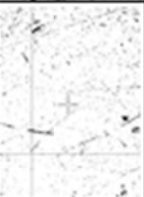



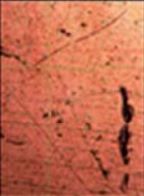

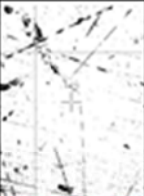
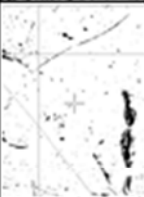
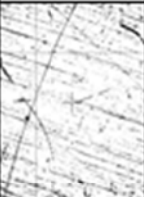







TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1			Não tratada			Não tratada	
5							
10							
20							
30							

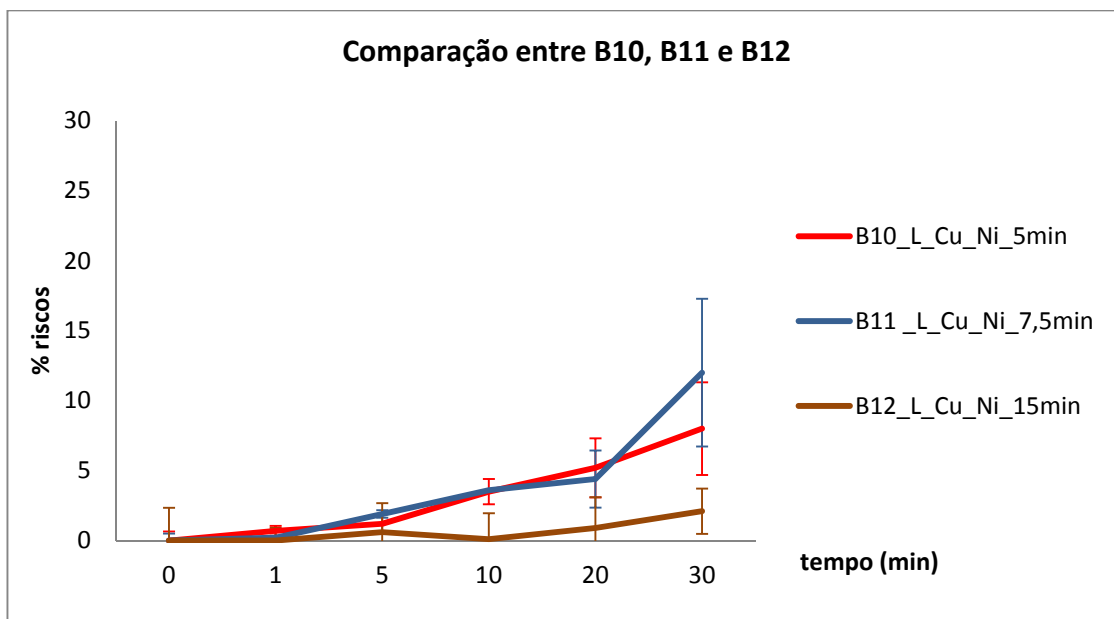


Tabela 7.35- Aspecto micro e macroscópico da amostra B12 ao longo do teste de desgaste.

B12\_Cu\_Ni\_PVD (TiO<sub>2</sub>) \_15min

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1		Não tratada			Não tratada		
5							
10							
20							
30							

O gráfico obtido para as amostras B10, B11 e B12 que ilustra a percentagem de riscos ao longo do tempo foi o seguinte:



**Gráfico 7.10- Percentagem de riscos nas amostras B10, B11 e B12, ao longo do teste desgaste.**

Pela análise do gráfico 7.10, podemos observar que a amostra B12 apresenta apenas 3% de riscos, enquanto a amostra B11 apresenta 12%. Consoante o esperado a percentagem de riscos no latão desce substancialmente em relação a prata. Outro aspecto a considerar será a espessura do filme dado que a amostra B12 apresenta baixo nível desgaste. A espessura do filme fino depende do tempo de estágio da amostra na câmara de deposição.

Na amostra B11 e para o tempo de 30 minutos o desvio padrão já varia consideravelmente. Nas amostras B10 e B12 a oscilação varia entre  $\pm 4\%$  a  $5\%$  de riscos.

No lote de amostras, de seguida apresentado, será testado o cobre e o níquel como pré-camadas mas com o substrato de prata.



Gráfico 7.11- Aspecto micro e macroscópico da amostra B13 ao longo do teste de desgaste.

B13\_P\_Cu\_Ni PVD (TiO<sub>2</sub>)\_5 min


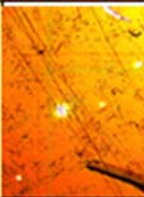
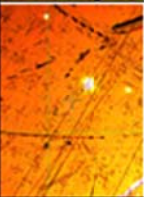
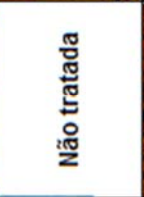
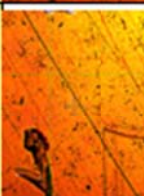
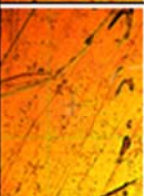


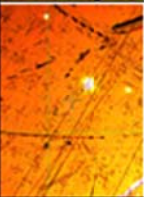
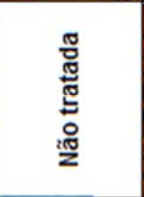
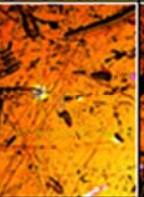
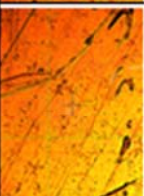



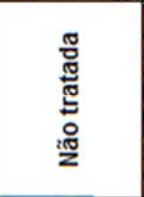
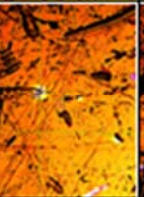
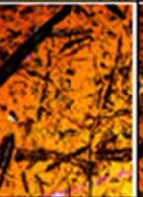



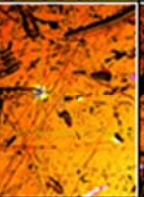
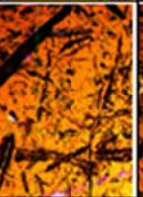


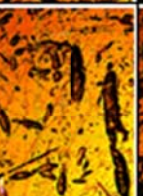
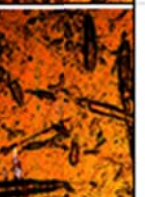

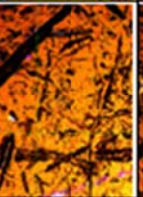


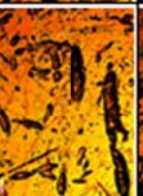
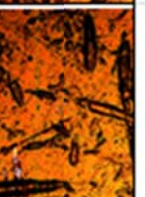





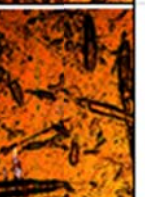


TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5					Não tratada		
10							
20							
30							

Gráfico 7.12 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B14 (PVD – 7,5 min) ao longo do teste de desgaste.

B14\_P\_Cu\_Ni\_PVD (TiO<sub>2</sub>)\_7,5 min



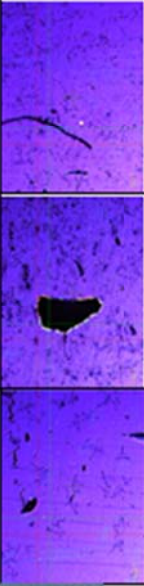
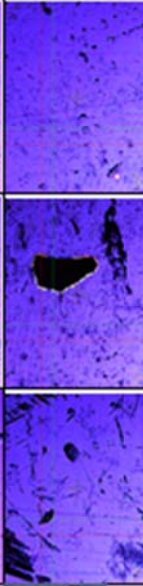





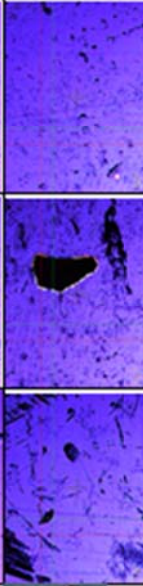

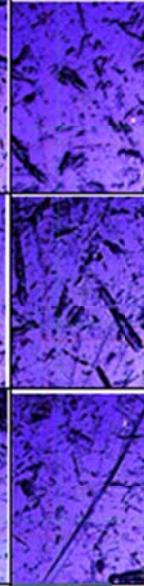


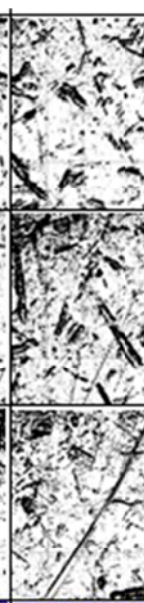


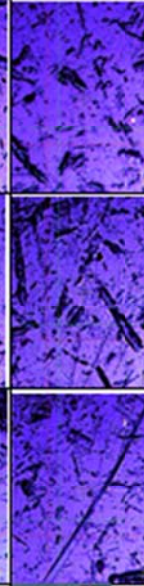
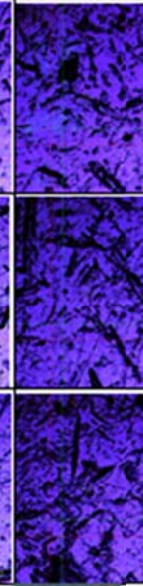

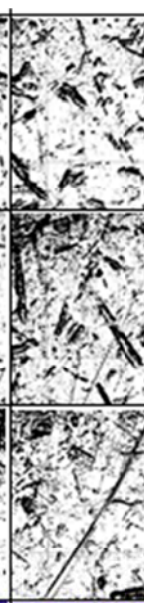
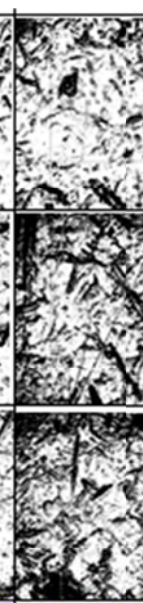

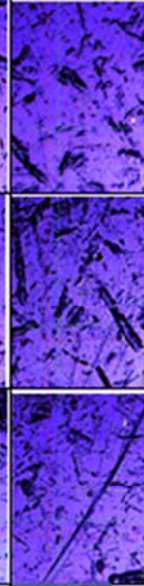
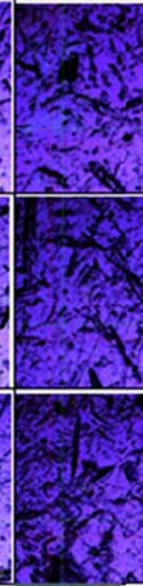

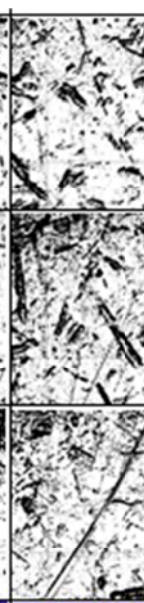
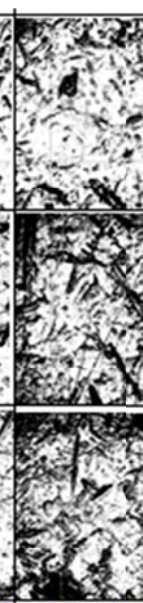


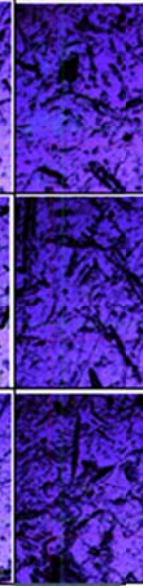

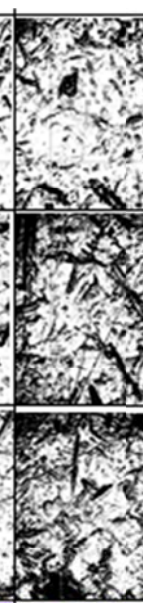


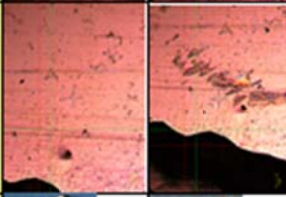

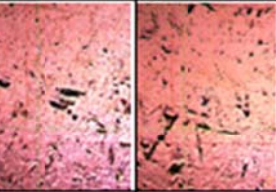
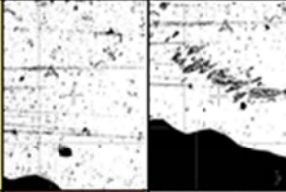
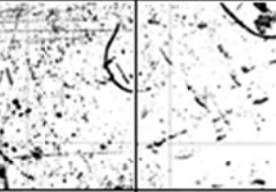
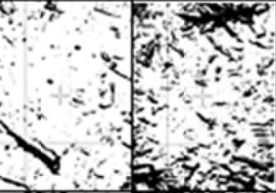

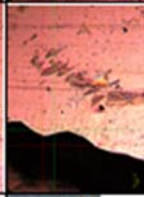

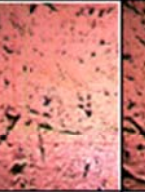
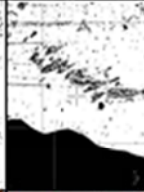

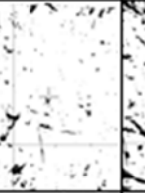

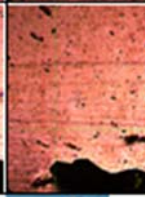
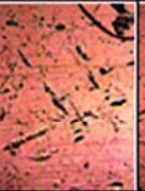

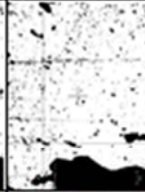
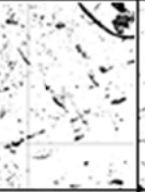


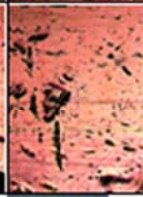
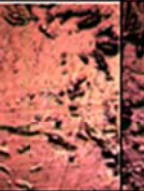

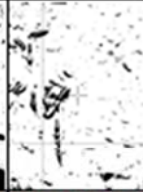



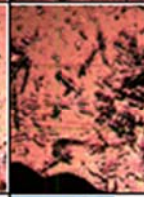
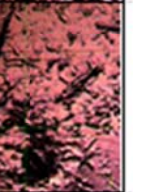

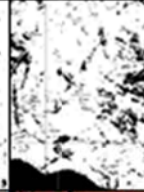



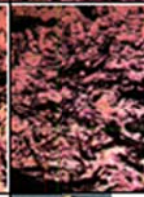





TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0		Não tratada		Não tratada	Não tratada		Não tratada
1							
5							
10							
20							
30							



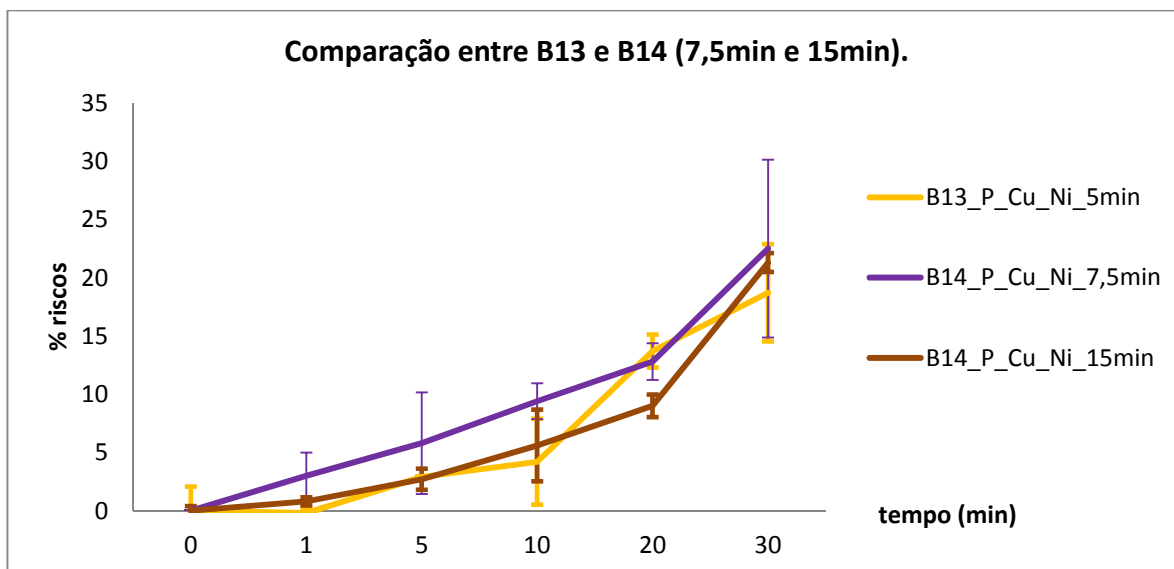
Gráfico 7.13 - Aspecto micro e macroscópico da amostra B14 (PVD – 15 min) ao longo do teste de desgaste.

B14\_P\_Cu\_Ni\_PVD (TiO<sub>2</sub>)\_15min

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)			PHOTOSHOP		
		A	B	C	A	B	C
0							
1							
5							
10							
20							
30							



O gráfico obtido para as amostras B13, B14\_7,5min e B14\_15min que ilustra a percentagem de riscos ao longo do tempo foi o seguinte:



**Gráfico 7.14 - Percentagem de riscos nas amostras B13, B14\_7,5min e B14\_15min, ao longo do teste desgaste.**

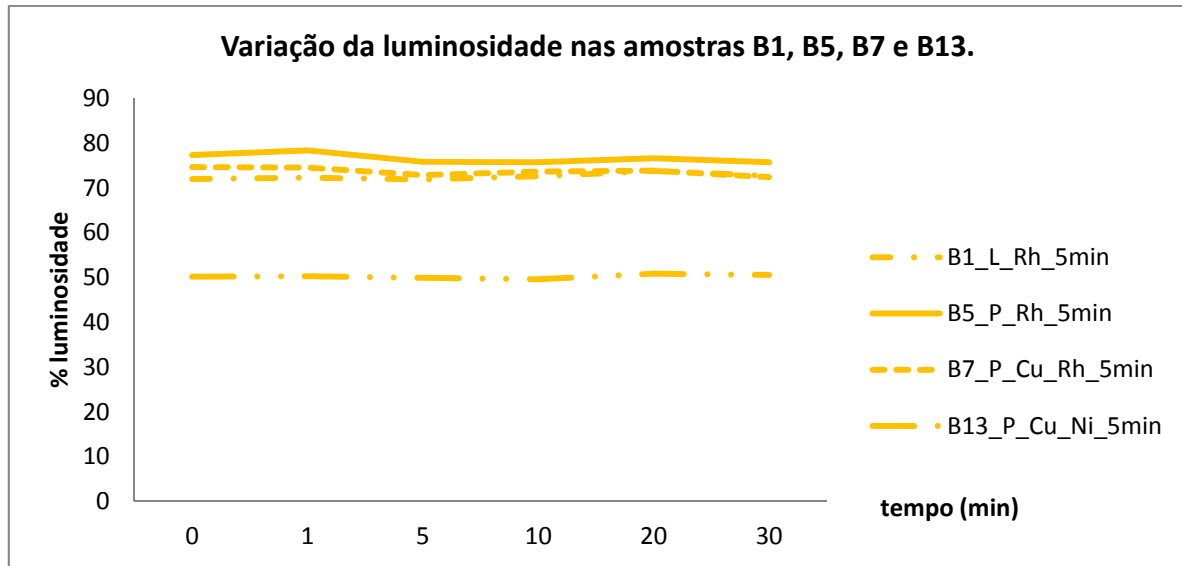
As amostras B13, B14\_7,5min e B14\_15min apresentam percentagens de riscos a rondar os 20%. Isto mostra mais uma vez que a prata sendo o material que apresenta menor dureza sofre maior desgaste. Em algumas amostras a espessura do filme pode causar menos riscos mas o grande responsável pela resistência ao desgaste será o material base com que é feito o substrato. Estes resultados mostram que para a prata (60HV) a percentagem de riscos rondam os 20%, enquanto no latão (150 a 200 HV) a percentagens de riscos ficam-se pelos 10%.

Olhando agora para o desvio padrão é notória a significativa variação para o tempo de 30 minutos de desgaste na amostra B14\_P\_Cu\_Ni\_7,5min ( $\pm 10\%$ ). Nas restantes amostras o desvio padrão não varia significativamente ( $\pm 5\%$  de riscos).

### Cor

Neste tipo de comparação foram seleccionadas amostras com a mesma cor final (PVD) para comparar a evolução dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de desgaste.

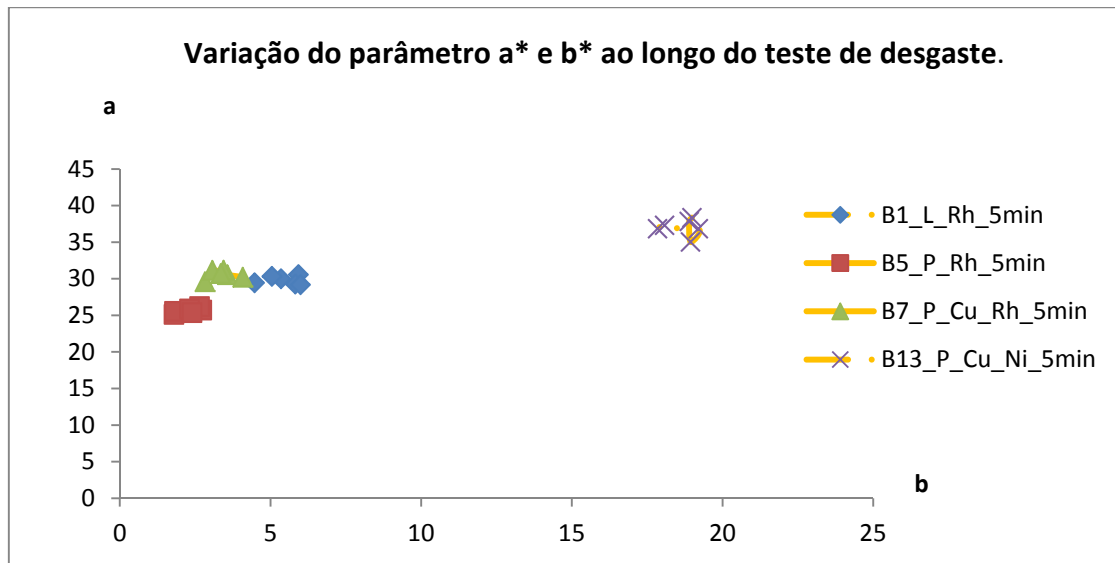
De seguida são apresentados dois gráficos, um com a variação da luminosidade e outro com a variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ ; relativamente às amostras: B1, B5, B7 e B13 (amarelo – dourado, 5 minutos na deposição PVD):



**Gráfico 7.15 - Variação da luminosidade ao longo do teste de desgaste nas amostras B1, B5, B7 e B13.**

O valor da luminosidade não varia significativamente ao longo do teste de desgaste. Isto implica que as amostras apesar de riscadas não perdem o brilho.

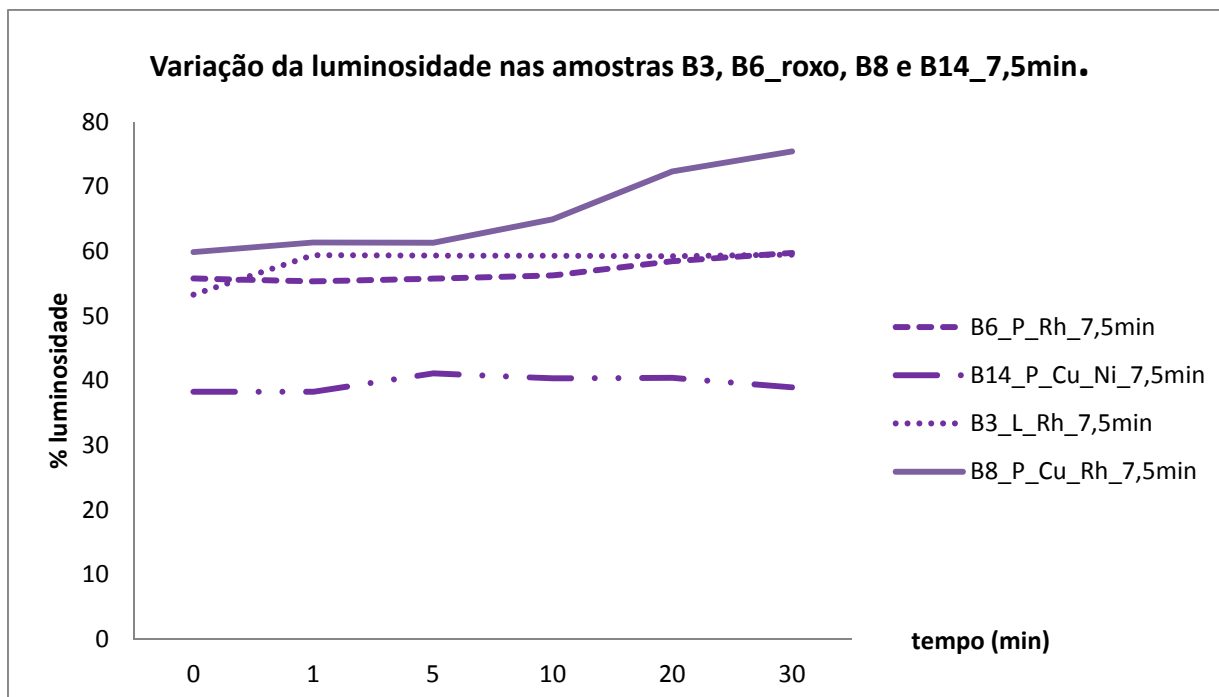
Quanto à variação do parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  pode ser observada no gráfico seguinte:



**Gráfico 7.16 - Variação do parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de desgaste nas amostras B1, B5, B7 e B13.**

O teste de desgaste não é responsável por oscilações nos valores dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ . Os valores medidos nos diferentes tempos de desgaste são muito próximos.

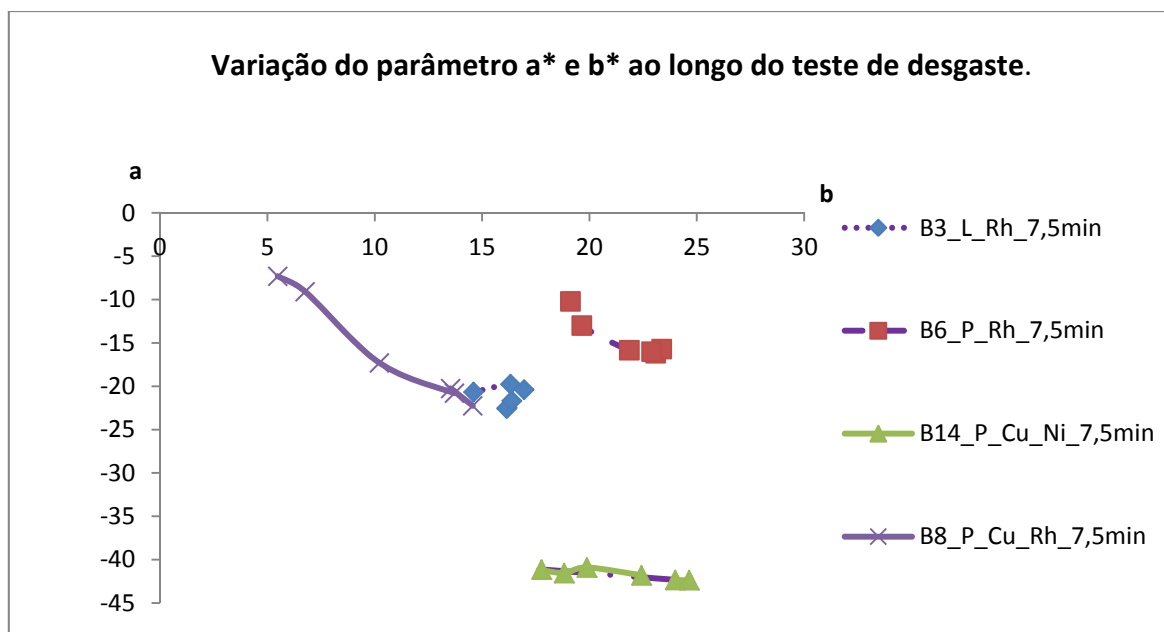
Olhando agora para a variação dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  nas amostras B3, B6, B14 e B8 (roxo – 7,5 minutos na deposição PVD):



**Gráfico 7.17- Variação da luminosidade ao longo do teste de desgaste nas amostras B6\_7,5min, B14, B3 e B8.**

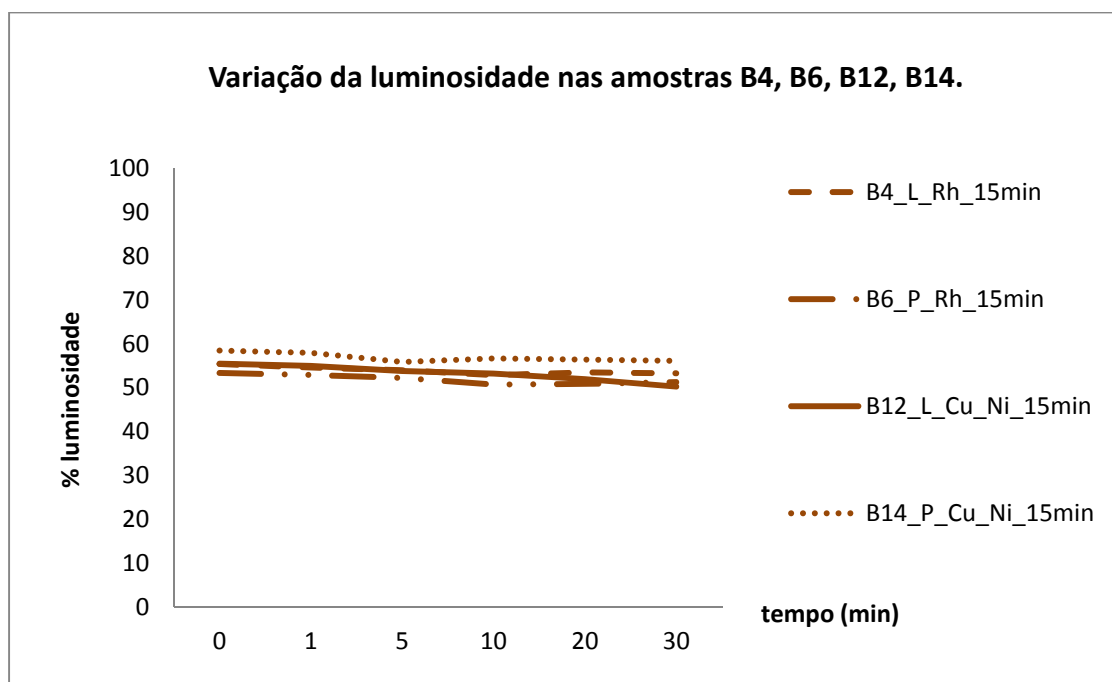
Através da análise do gráfico 7.17 observa-se que, tal como nas amostras anteriores, estas amostras apesar de riscadas não perdem o seu brilho, o que leva a concluir que não há variação significativa no valor da luminosidade. A única amostra que escapou um pouco a esta regra foi a B8 onde se vê um aumento de luminosidade dado que houve partes do revestimento que saíram, e por isso o que foi medido foi a luminosidade do ródio sobre a prata.

Quanto aos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  também pode afirmar-se que tudo se manteve ao longo do teste de desgaste excepto na amostra B8 onde há variação no parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  em direcção às coordenadas L, a e b da cor cinzento (ver gráfico 7.18). Isto deve-se ao levantamento de partes do revestimento (ver tabela 7.31), e o espectrofotómetro medir o revestimento de ródio.



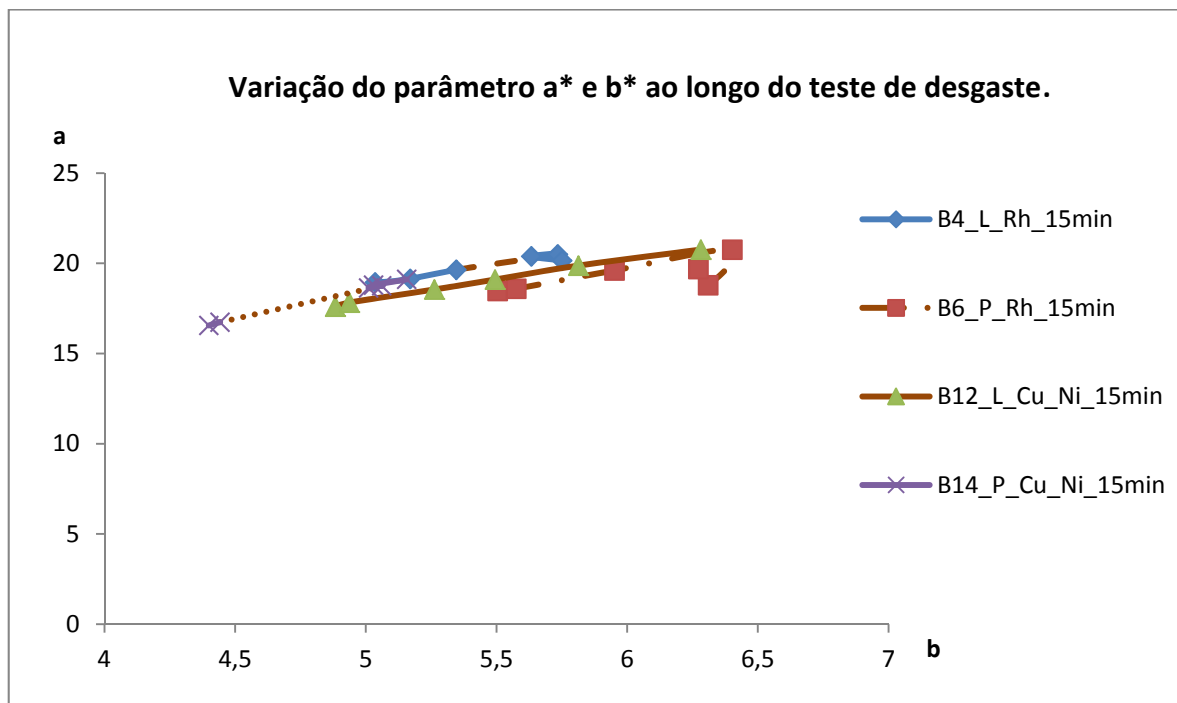
**Gráfico 7.18 - Variação do parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de desgaste nas amostras B3, B6\_7,5min, B14 e B8.**

Outra cor produzida nos filmes finos foi o castanho nas amostras B4, B6, B12 e B14 (castanho – 15 minutos na deposição PVD), o gráfico que diz respeito à variação da luminosidade é o seguinte:



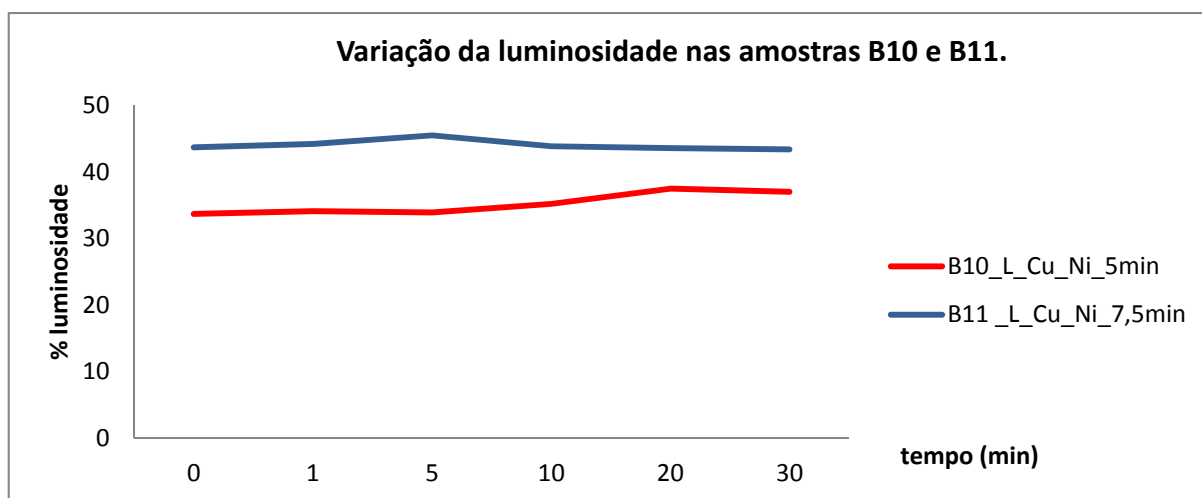
**Gráfico 7.19- Variação da luminosidade ao longo do teste de desgaste nas amostras B4, B6\_15min, B12 e B14.**

Nestas amostras existe ligeira uma queda (5%) no valor da luminosidade aquando do teste de desgaste. Quanto aos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  pode ser visualizado no gráfico 7.20 que não existe variação significativamente daqueles.

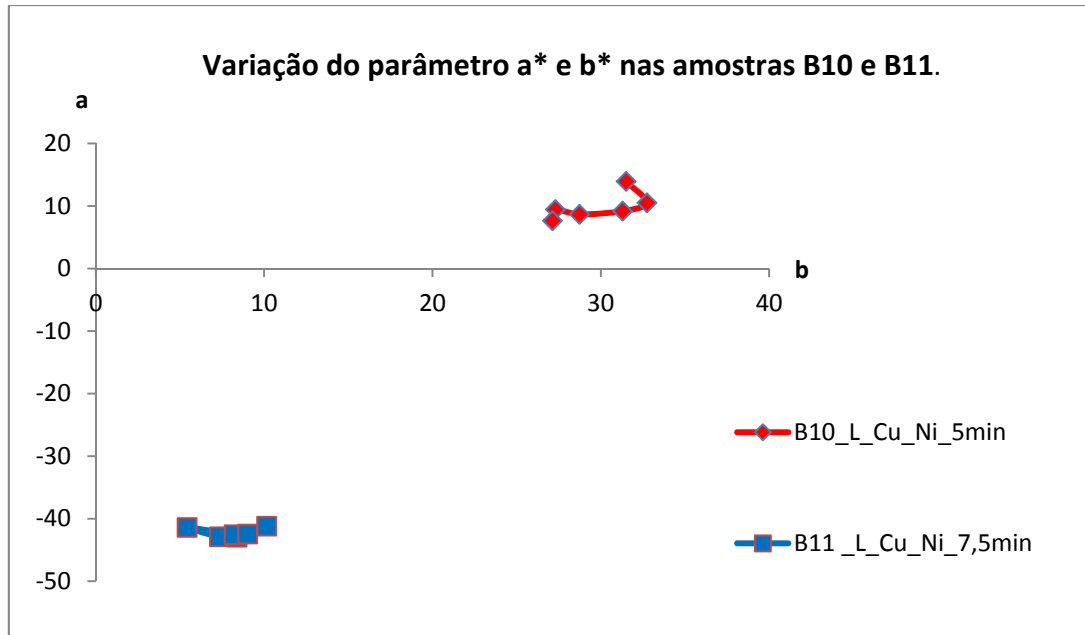


**Gráfico 7.20 - Variação do parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de desgaste nas amostras B4, B6\_15min, B12 e B14.**

Quanto às amostras B10 e B11 e dado que possuem cores diferentes das outras amostras, foram separadas. Assim sendo, para as amostras B10 (vermelho - 5 minutos na deposição PVD) e B11 (azul - 7,5 minutos na deposição PVD) os gráficos obtidos foram:



**Gráfico 7.21 - Variação do parâmetro L nas amostras B10 e B11.**



**Gráfico 7.22 - Variação do parâmetro a\* e b\* nas amostras B10 E B11.**

Pela análise dos dois gráficos em cima obtidos pode concluir-se que o teste de desgaste não afecta substancialmente o valor da luminosidade bem como os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ .

### 7.2.3 Teste/ensaio em amostras só com PVD

A hipótese que ainda falta estudar será a da aplicação directa de um revestimento por PVD na amostra. É sabido de estudos anteriormente feitos (Laboratório interdisciplinar de materiais funcionais), que a adesão de um filme fino aplicado directamente nas amostras só funciona no aço, dado que na prata e no latão o filme fino necessita de uma pré-camada para que adesão seja a pretendida. Assim sendo aplicaram-se directamente filmes finos em amostras de aço e em amostras de latão e prata, com uma pré-camada. Os resultados foram os seguintes:

## Microdureza

Tabela 7.36 - Microdurezas das amostras em aço.

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA				Média (100g)	Média (200g)
		100g	Vickers	200g	Vickers		
AÇO_ROXO	1	14,1 $\mu\text{m}$	932,70	20,0 $\mu\text{m}$	927	946,2	927
	2	14,0 $\mu\text{m}$	946,1	20,0 $\mu\text{m}$	927		
	3	13,9 $\mu\text{m}$	959,8	59,0 $\mu\text{m}^*$	53,27*		
AÇO_AZUL	1	14,4 $\mu\text{m}$	894,3	20,0 $\mu\text{m}$	927	952,67	927
	2	14,8 $\mu\text{m}$	846,6	20,0 $\mu\text{m}$	927		
	3	14,8 $\mu\text{m}$	846,6	20,0 $\mu\text{m}$	927		

**Notas:** Os valores assinalados com um asterisco afastam-se muito dos valores anteriormente medidos pelo que foram postos de parte, dado que este afastamento terá origem num erro de leitura.

No caso da amostra preta não foi possível medir a microdureza dado que o equipamento não permitia em cores escuras fazer a leitura das indentações.

O valor medido para as microdurezas apontam mais uma vez para a microdureza do material base, que no caso deste aço chega aos 880 HV. O valor de 950 HV, obtido nas medições da microdureza, contabiliza um pequeno contributo do filme fino para que este valor seja diferente dos 880 HV expectáveis.

## Desgaste

Nas tabelas seguintes podemos ver a evolução do estado das amostras durante o teste de desgaste.

Tabela 7.37- Aspecto micro e macroscópico da amostra Aço preto ao longo do teste de desgaste.

Aço\_preto (TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub>)


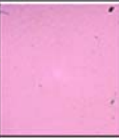








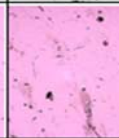





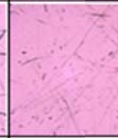



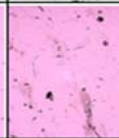
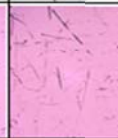




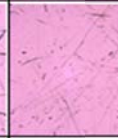



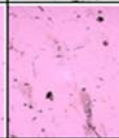
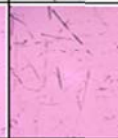




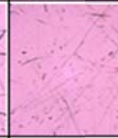



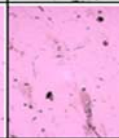
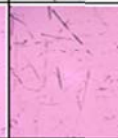




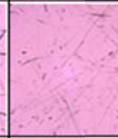



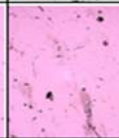
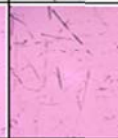




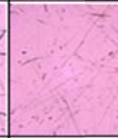



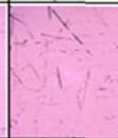



TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.38- Aspecto micro e macroscópico da amostra Aço roxo ao longo do teste de desgaste.

Aço\_roxo ( $TiO_xN_y$ )

















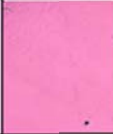




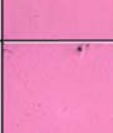




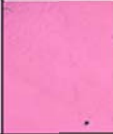




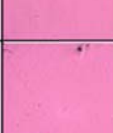




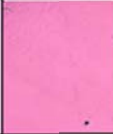




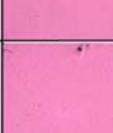




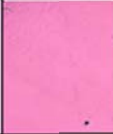



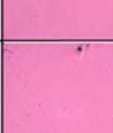



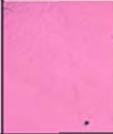


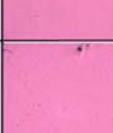


TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											

Tabela 7.39 - Aspecto micro e macroscópico da amostra Aço azul ao longo do teste de desgaste.

Aço\_azul (TiO<sub>x</sub>)



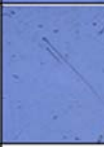
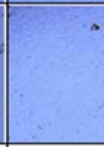



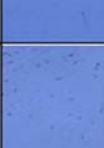

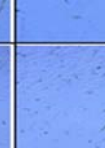


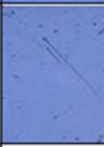
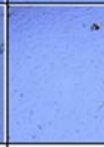



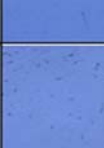

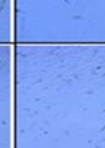

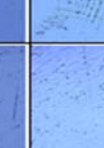







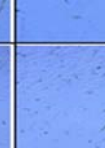

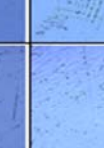









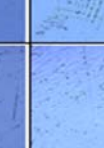









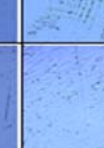












TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											

Tabela 7.40 - Aspecto micro e macroscópico da amostra C3 ao longo do teste de desgaste.

C3\_L\_Cu\_Ni


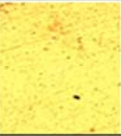


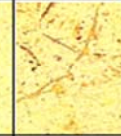
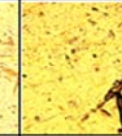
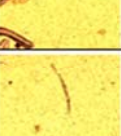
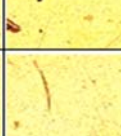

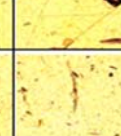
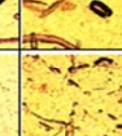



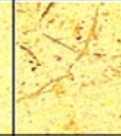
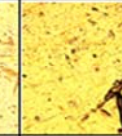
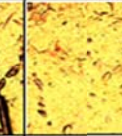
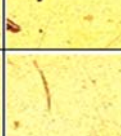

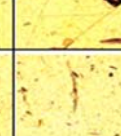
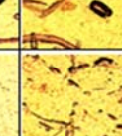
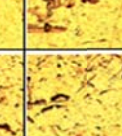


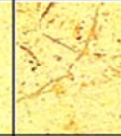
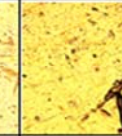
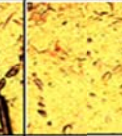


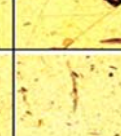
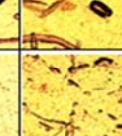
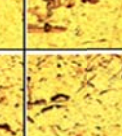
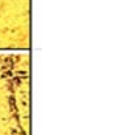

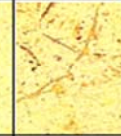
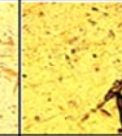
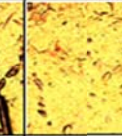


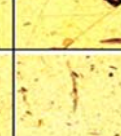
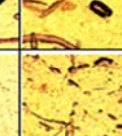
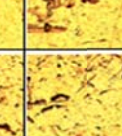
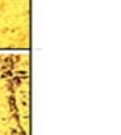

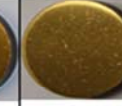
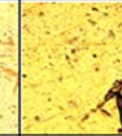
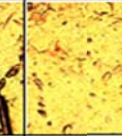



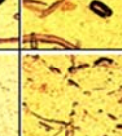
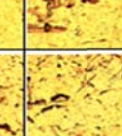
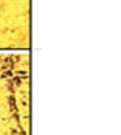



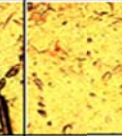



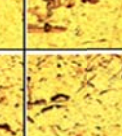
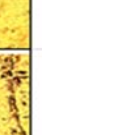


TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.41- Aspecto micro e macroscópico da amostra C11 ao longo do teste de desgaste.

C11\_L\_Cu\_Rh



























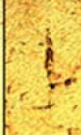
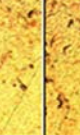

















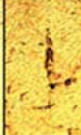
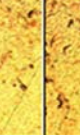



















TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											

Tabela 7.42- Aspecto micro e macroscópico da amostra C15 ao longo do teste de desgaste.

C15\_P\_Cu\_Rh


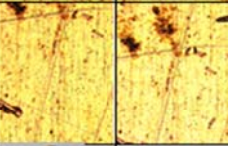
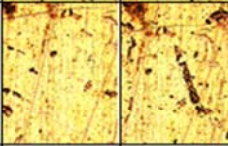
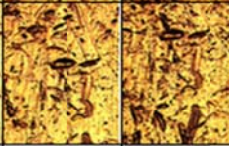


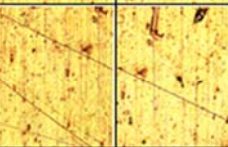
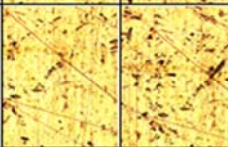
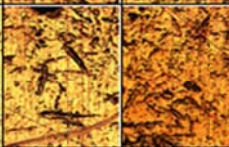



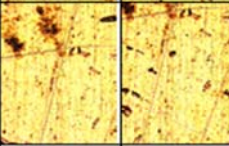
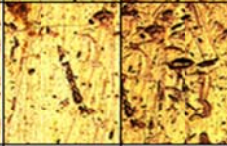
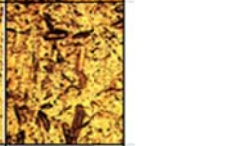

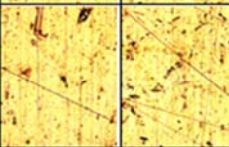
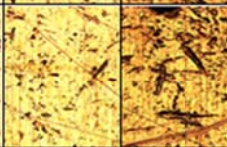
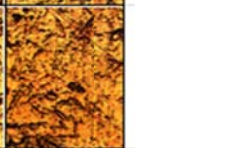


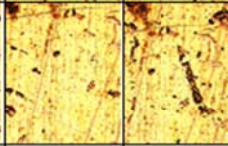
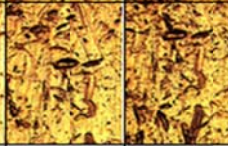


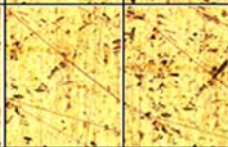
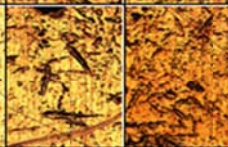



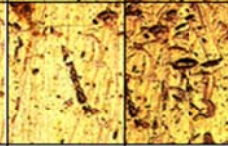
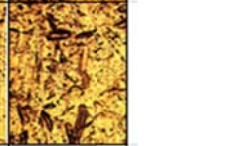

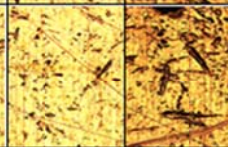



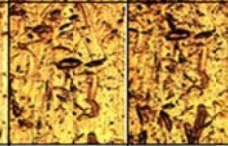


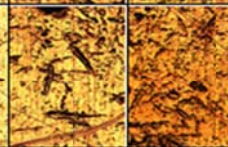



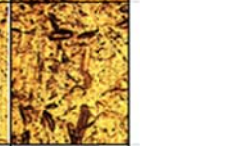

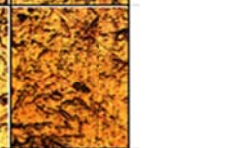





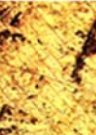


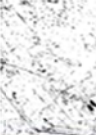
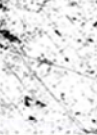
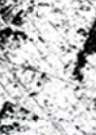
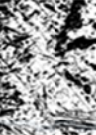



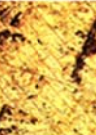

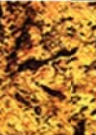
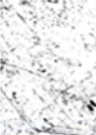
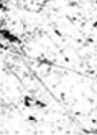
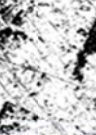
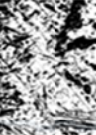
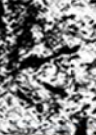


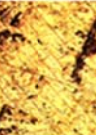

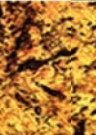

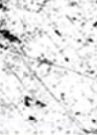
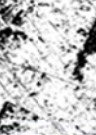
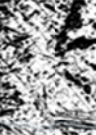
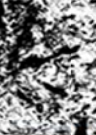


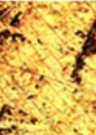

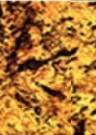


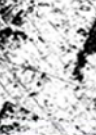
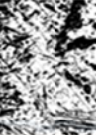
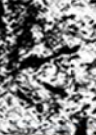




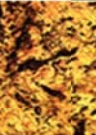


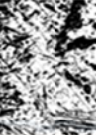
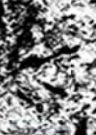



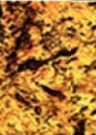


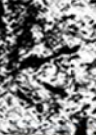


TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)					PHOTOSHOP				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0											
1											
5											
10											
20											
30											



Tabela 7.43- Aspecto micro e macroscópico da amostra C7 ao longo do teste de desgaste.

C7\_P\_Cu\_Ni

TEMPO (min)	FOTOGRAFIA	MICROCOSPIA ÓPTICA (50x)						PHOTOSHOP					
		A	B	C	D	E		A	B	C	D	E	
0													
1													
5													
10													
20													
30													

As percentagens de riscos obtidas, foram novamente inseridas num gráfico para uma melhor compreensão/leitura dos resultados obtidos.

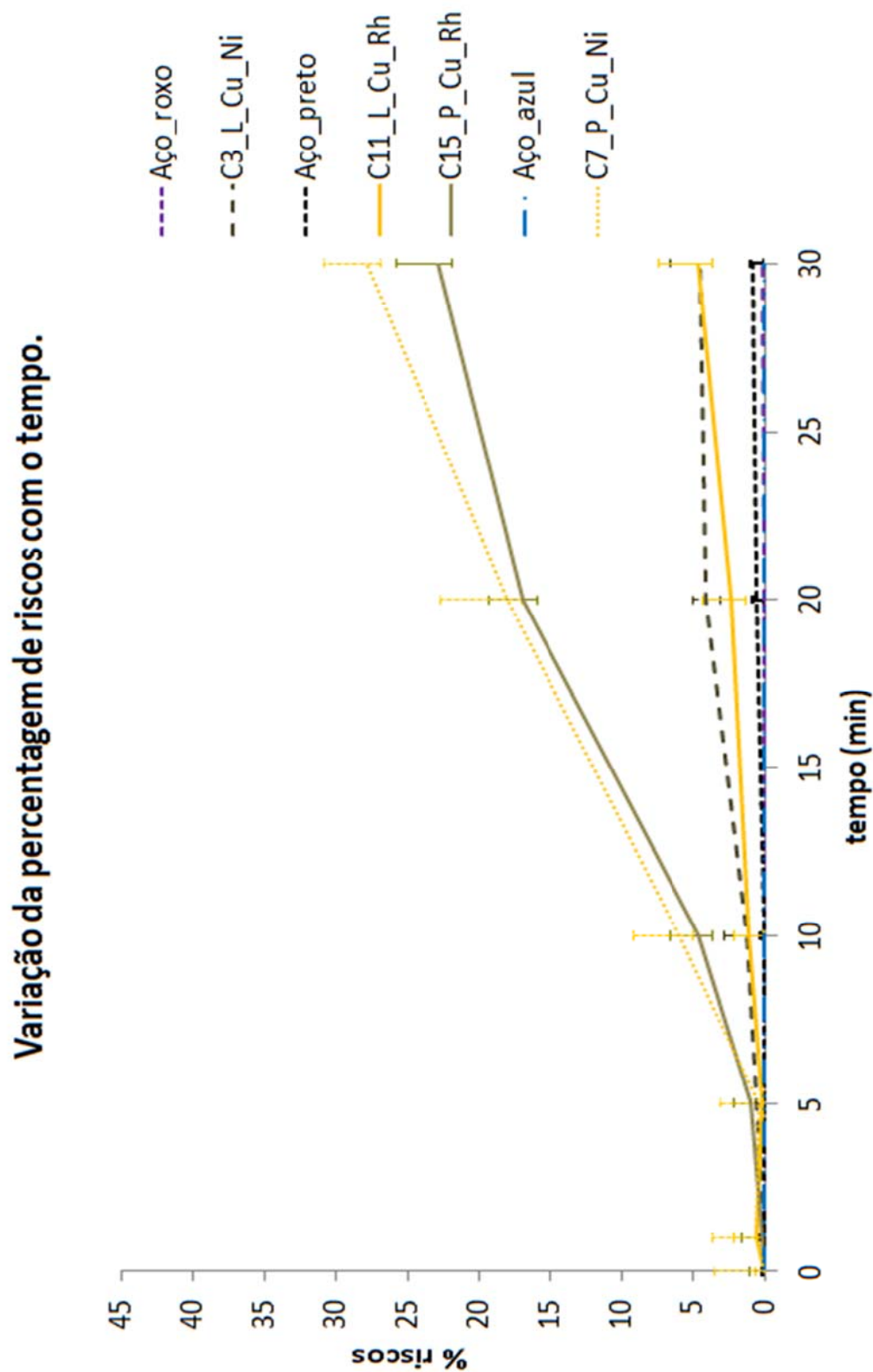


Gráfico 7.23– Variação da percentagem de riscos ao longo do teste de desgaste nas amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul.

Com este gráfico podem ser dissipadas todas as dúvidas em relação aos parâmetros que condicionam a resistência ao desgaste nas amostras. Por outras palavras, e olhando para o tempo máximo de desgaste (30 minutos), é notória a reduzida percentagem de riscos nas amostras de aço (0,2 a 1%), seguido do latão com níveis de riscagem a rondar os 5% e, finalmente, a prata que dispara para os 25% de riscos. Existe então uma relação entre a dureza do substrato e a percentagem de riscos obtida no final do teste de desgaste.

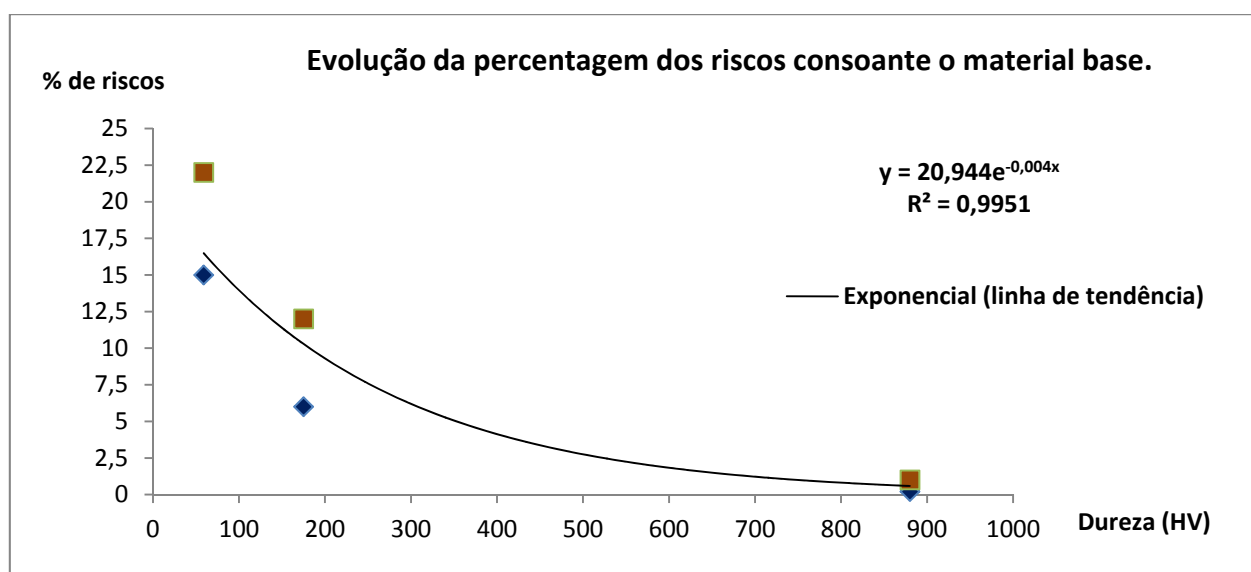
A maior variação no desvio padrão ronda os  $\pm 4\%$  de riscos, o que aponta para pequenas oscilações em torno do valor obtido para as percentagens de riscos, neste lote de amostras.

Para uma melhor compreensão foram introduzidos os valores da tabela 7.43 numa folha de cálculo Excel e aproximar a curva que melhor descreve a relação entre dureza do material base e percentagem de riscos.

**Tabela 7.44 - Valores médios para as durezas dos materiais e para a percentagem de riscos após 30 minutos de desgaste.**

Material do substrato	Dureza (HV)	Percentagens de riscos (mínimo e máximo)
Prata	59	15 a 22%
Latão	175	6 a 12%
Aço	880	0,2 a 1%

O gráfico obtido com os valores da tabela em cima apresentada foi o seguinte:



**Gráfico 7.24 - Relação entre a dureza do material base e a percentagem de riscos nas amostras.**

A percentagem de riscos varia de forma exponencial, tal como mostra a linha de tendência inserida no gráfico 7.24. A linha inserida tenta arranjar uma expressão ou fórmula matemática que aproxime a variação dos riscos em função da dureza do material. Esta linha descreve de forma muito aproximada ( $R^2 = 0,995$ ), a evolução da percentagem de riscos (mínimos e máximos) consoante o material base utilizado. Sendo esta variação exponencial, pode observar-se que, para um pequeno aumento da dureza existe uma redução significativa na percentagem de riscos que as amostras possuem no final do teste de desgaste. Posto isto pode ser optimizado um valor de dureza para um valor de riscos pretendido, ou seja escolhendo um material para o substrato cuja dureza se insira no intervalo de 300HV até 600HV poderá haver um ganho na percentagem de riscos de cerca de 15 a 20% quando comparado com a prata que apresenta a dureza de 59HV.

### Cor

O parâmetro  $L^*$  manteve-se constante, tal como mostra o gráfico 7.25, onde são observadas rectas paralelas ao eixo do tempo de desgaste. Mais uma vez por muito que as amostras estejam riscadas (caso da prata), não perdem o brilho.

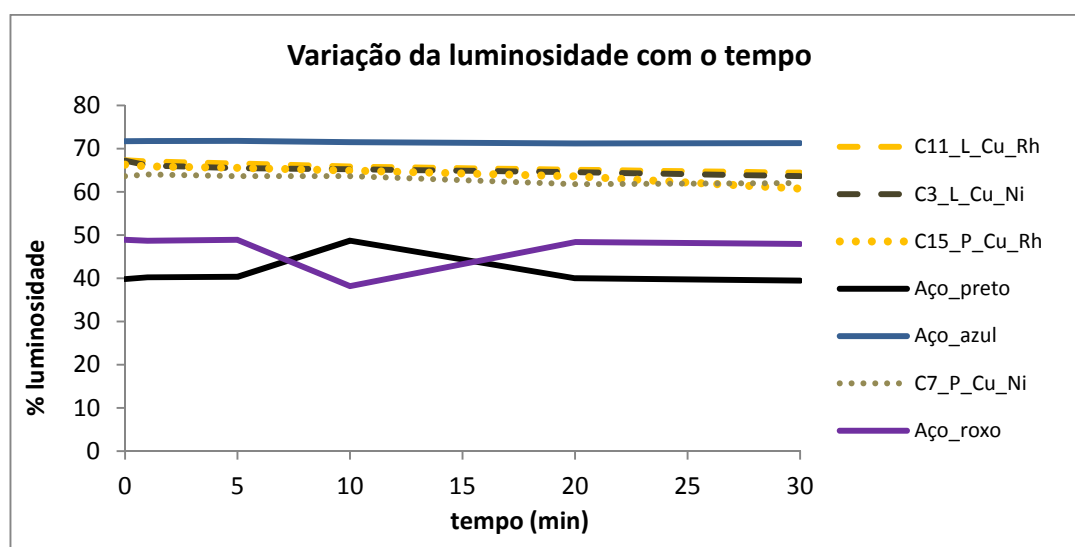
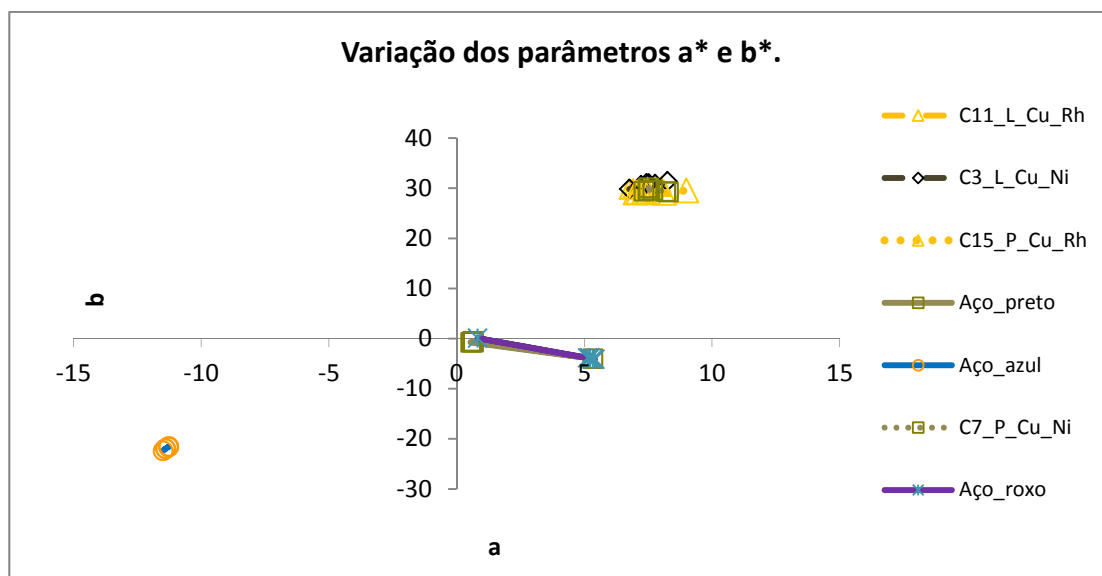


Gráfico 7.25 - Variação da luminosidade nas amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul.

Quanto aos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  das amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul também podem assumir-se como constantes ao longo do tempo de desgaste, tal como mostra o seguinte gráfico:



**Gráfico 7.26 - Variação dos parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de desgaste nas amostras C3, C7, C11, C15 e nos aços preto, roxo e azul.**

Terminada a fase do teste desgaste nas amostras todas, apresenta-se na tabela 7.44 uma compilação dos resultados obtidos para a percentagem de riscos de todas as amostras ao fim do tempo máximo de desgaste (30 minutos).



Tabela 7.45 - Percentagens de riscos ao fim de 30 min nas amostras que sofreram o teste de desgaste

Material do substrato	Sem PVD (só com electrodeposição)		Com electrodeposição + PVD		Só com PVD	
	Peça	%Riscos	Peça	% Riscos	Peça	%Riscos
Aço	Não foi testada esta hipótese		Não foi testada esta hipótese		Aço azul	0,2
					Aço roxo	0,1
					Aço preto	0,8
Latão	B2_L_Rh	16,4	B1_L_Rh_5 min	7,9	Não foi testada esta hipótese	
	B9_L_Cu_Ni	21,0	B3_L_Rh_7,5min	8		
	C17_L_Au	11,7	B4_L_Rh_15min	6,2		
	C12_L_Cu_Rh_Au	14,4	B10_L_Cu_Ni_5min	8,0		
	C4_L_Cu_Ni_Au	17,9	B11_L_Cu_Ni_7,5min	12,0		
			B12_L_Cu_Ni_15min	2,1		
	C19_L_Cu_Au	19,9	C3_L_Cu_Ni	4,56		
			C11_L_Cu_Ni	4,62		
Prata	B5_P_Rh	17,1	B5_P_Rh_5min	21,6	Não foi testada esta hipótese	
	B7_P_Cu_Rh	31,7	B6_P_Rh_7,5min	17,7		
	B13_P_Cu_Ni	23,9	B6_P_Rh_15min	13,2		
	B15_P_Rh	19,2	B7_P_Cu_Rh_15min	15,8		
	C8_P_Cu_Ni_Au	27,0	B8_P_Cu_Rh_7,5min	8,7		
			B13_P_Cu_Ni_5min	18,7		
	C20_P_Cu_Au	26,5	B14_P_Cu_Ni_7,5min	22,5		
			B14_P_Cu_Ni_15min	21,3		
	C16_P_Cu_Rh_Au	17,6	C7_P_Cu_Ni	22,84		
			C3_P_Cu_Rh	27,9		

Regra geral, o que dita ganhos em termos de resistência ao desgaste, ou seja menor percentagem de riscos será o tipo de material base que é usado. Substratos mais duros apresentarão menor percentagem de riscos. O aço sendo o material mais usado apresenta no máximo 1% de riscos, o latão que possui a dureza intermédia apresenta riscos na ordem dos 15%, e a prata (material com menor dureza) apresenta níveis de riscos na ordem dos 25%.




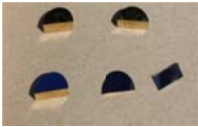
O filme fino também ajuda a reduzir, mesmo que em menor escala, a percentagem de riscos no fim do teste de desgaste. Olhando para a tabela 51, a amostra B2\_L\_Rh apresenta 16,4% de riscos, enquanto a amostra B1\_L\_Rh\_5min (revestida com filme fino) apresenta 7,9% de riscos. A própria espessura do filme permite a redução dos riscos, por exemplo a amostra B10\_L\_Cu\_Ni\_5min apresenta 8% de riscos e a amostra B12\_L\_Cu\_Ni\_15min apresenta 2,1% de riscos.

### **7.3 Teste de corrosão**

Os filmes finos que foram sujeitos ao teste de corrosão eram compostos por óxido de titânio ou oxinitreto de titânio e foram depositados em amostras de latão e aço galvanizado. Nos filmes finos de óxido de titânio variou-se o tempo de deposição na máquina (espessura de filme maior) e nos oxinitretos manteve-se constante o tempo mas variou-se a percentagem de  $N_2O_2$ .

Numa primeira série foram seleccionadas 12 amostras para fazer o teste de corrosão estático, ou seja apenas fazer a imersão das peças e deixar um tempo pré-definido. Na tabela seguinte, podemos observar a distribuição das várias amostras pelos diferentes meios corrosivos.

**Tabela 7.46 - Descrição da composição do filme fino de cada amostra e meio corrosivo onde foi inserido.**

<b>Agente Corrosivo</b>	<b>Amostra/ Composição do filme fino</b>
<b>Ácido sulfúrico</b> 	Latão/ $TiO_2$ 35% 40min
	Latão/ $TiN_2O_2$ 12,5% 30min
	Latão/ $TiN_2O_2$ 15% 30min
<b>Suor artificial</b> 	Aço/ $TiO_2$ 35% 40 min
	Aço/ $TiN_2O_2$ 12,5% 30min
	Aço/ $TiN_2O_2$ 15% 30min
<b>Limpa-vidros</b> 	Aço/ $TiO_2$ 35% 40 min
	Aço/ $TiN_2O_2$ 12,5% 30min
	Aço / $TiN_2O_2$ 15% 30min
<b>Sol (meio ambiente)</b> 	Latão/ $TiO_2$ 35% 40 min
	Latão/ $TiN_2O_2$ 12,5% 30min
	Latão/ $TiN_2O_2$ 15% 30min






As condições em que os testes de corrosão decorreram (temperatura, concentração da solução e tipo de teste), foram apresentadas no capítulo 5.2, na tabela 5.1. Os tempos de imersão usados no teste de corrosão foram 10min, 30min, 1h, 5h, 24h e 5dias. No caso do teste de exposição ao sol (meio ambiente) o tempo de 10 min foi cortado e passou-se logo para o tempo de 30min.

Assim sendo, os resultados testes de corrosão foram os seguintes:

### **Ácido sulfúrico**

As amostras foram introduzidas num gobelé que continha a solução de ácido sulfúrico, e o mesmo gobelé foi inserido numa mufla a 37°C. Esta temperatura foi escolhida com base em uso diários de aplicações tais como anéis onde podem ser sujeitos a banhos para higiene pessoal ou mesmo num acto como lavar a loiça. O enxofre presente no ácido sulfúrico pretende simular o enxofre presente nos champôs. Na figura que se segue estão ilustrados os resultados:

Tabela 7.47 - Resultados do teste de corrosão no ácido sulfúrico.

Meio onde a amostra foi inserida	Descrição composição	Amostra	Tempo de imersão	L*	a*	b*	Observações	Aspecto Inicial	Aspecto final		
Ácido sulfúrico (H2SO4)	1 M de H2SO4 (98,08 g/l)	Latão (Ti O2 35% 40 min)	0 min	58,72	-9,95	-23,08	-				
			10min	67,47	-4,90	-8,85	Revestimento começou a "picar"				
			30min				Revestimento saiu quase todo				
			1h				Peça corroída				
			5h								
			24h								
			5dias								
			0 min	47,46	6,19	-1,10				-	
			10min	46,55	6,24	-0,47	Revestimento começou a "picar"				
		30min				Revestimento saiu quase todo					
		1h				Peça corroída					
		5h									
		24h									
		5dias									
		0 min	45,23	3,78	-5,47		-				
		10min	44,92	5,19	-5,48	-					
		30min	41,88	6,54	-5,73	Revestimento começou a "picar"					
		1h				Revestimento saiu quase todo					
		5h				Peça corroída					
		24h									
		5dias									


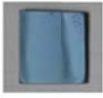









O filme fino neste teste de corrosão não dura mais do que 30 minutos nas primeiras duas amostras, e 1h na terceira amostra. O que se pode observar é que o revestimento é arrancado em algumas zonas.

#### **Suor artificial**

Tal como o ácido sulfúrico neste teste foram inseridas amostras num gobelé e este numa mufla a 37°C. Pretende-se com isto simular o suor de uma pessoa no dia-a-dia, para aplicações como anéis ou outras jóias. Os resultados foram os seguintes:

Tabela 7.48- Resultados do teste de corrosão no suor artificial








Meio onde a amostra foi inserida	Descrição composição	Amostra	Tempo de imersão				L*	a*	b*	Observações	Aspecto Inicial	Aspecto final
	Cloreto de sódio ( 0,5% - 1,5g)	Aço ( Ti O2 35% 40 min)	0 min	54,50	-9,47	-28,21				-		
			10min	54,91	-9,55	-27,23						
			30min	53,22	-9,69	-29,29						
			1h	53,74	-9,51	-28,61						
			5h									
			24h									
	Ácido Láctico ( 0,1% - 0,3g)	Aço (TiN202 12,5% 30min)	5dias							Peça corroída		
			0 min	47,61	6,03	-1,07						
			10min	47,27	6,07	-0,14						
			30min	46,95	6,03	0,26						
			1h	46,84	6,14	-0,37						
			5h									
	Ureia (0,1% - 0,3g)	Aço ( TiN202 15% 30min)	24h							Peça corroída		
			5dias									
			0 min	46,14	-14,07	1,07						
			10min	44,77	-13,52	-0,69						
			30min	39,86	-12,88	-2,10						
			1h	42,14	-11,41	-2,68						
	Água destilada ( perfazer os 100%)		5h							Revestimento começou a "picar"		
			24h									
			5dias									

As três amostras de aço que foram inseridas neste meio corrosivo aguentaram 1h. Mais uma vez existem zonas em que o revestimento é arrancado do substrato e outras onde o filme fino se mantém.

### **Limpa-vidros**

Este agente foi usado à temperatura ambiente, e pretende simular situações em que o limpa-vidros pode ser aplicado para remoção de manchas ou sujidades, em peças que tenham sido revestidas por um filme fino. A figura seguinte mostra o desempenho das amostras que foram inseridas no limpa-vidros:

Tabela 7.49- Resultados do teste de corrosão no limpa-vidros.

Meio onde a amostra foi inserida	Descrição composição	Amostra	Tempo de inersão	L*	a*	b*	Observações	Aspecto Inicial	Aspecto final
<div> <div>Limpa-vidros</div>  </div>	Limpa-vidros marca "Continente"	Aço (Ti O2 35% 40 min)	0 min	53,83	-9,51	-29,12	-		
			10min	55,37	-9,53	-26,31			
			30min	55,60	-8,61	-19,69			
			1h	53,99	-9,72	-28,64			
			5h	54,44	-9,57	-28,36			
			24h	55,05	-9,77	-28,10			
			5dias	-	-	-	Peça corroida		
		Aço (TIN202 12,5% 30min)	0 min	47,89	5,97	-0,88	-		
			10min	46,33	6,28	-1,29			
			30min	43,46	6,54	-1,52			
			1h	46,39	6,21	-0,90			
			5h	47,91	6,02	-1,67			
			24h	49,51	5,95	-1,31			
			5dias	-	-	-	Peça corroida		
		Aço (TIN202 15% 30min)	0 min	46,06	-14,23	0,91	-		
			10min	45,87	-14,37	1,56			
			30min	45,21	-14,77	0,93			
			1h	45,49	-14,71	0,79			
			5h	46,46	-14,07	1,67			
			24h	47,86	-12,21	1,52			
			5dias	-	-	-	Peça corroida		

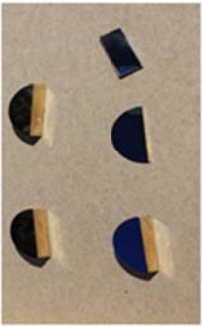






As amostras inseridas no agente corrosivo, limpa-vidros, mostraram-se danificadas ao fim dos 5 dias. A corrosão verificada nestas amostras abrange certas zonas do revestimento, provocando o seu levantamento.

### **Exposição ao sol**

Este tipo de teste pretende dar informação acerca da perda ou não da cor aquando da incidência solar nas amostras revestidas. Foi escolhido um local onde a incidência solar fosse a maior possível durante o dia fora do laboratório. Os resultados foram os seguintes:



Tabela 7.50- Resultados do teste de exposição ao meio ambiente.

Meio onde a amostra foi inserida	Descrição composição	Amostra	Tempo de inersão	L*	a*	b*	Aspecto Inicial	Aspecto final
 <p>Sol</p>	Amostras expostas ao sol (meio ambiente)	Latão ( Ti O2 35% 40 min)	0 min	58,65	-10,10	-23,57		
			30min	58,67	-10,00	-23,32		
			1h	58,58	-10,16	-23,38		
			5h	58,95	-9,93	-22,79		
			24h	57,31	-9,97	-24,76		
			5dias	57,25	-9,91	-24,46		
		Latão (TiN202 12,5% 30min)	0 min	48,28	6,16	-1,20		
			30min	47,51	6,29	-1,49		
			1h	47,04	6,46	-1,84		
			5h	47,94	6,23	-1,26		
			24h	47,80	6,27	-1,51		
			5dias	48,17	6,20	-0,97		
		Latão ( TiN202 15% 30min)	0 min	45,00	3,80	-5,30		
			30min	44,73	3,70	-5,49		
			1h	44,40	4,18	-5,74		
			5h	44,93	4,01	-5,49		
			24h	45,22	4,46	-5,18		
			5dias	44,64	4,31	-5,64		

As amostras que foram expostas ao sol não apresentam qualquer tipo de problema ao fim de 5 dias. Como foram medidos os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  no intervalo de cada teste irão ser apresentados de seguida os gráficos correspondentes.

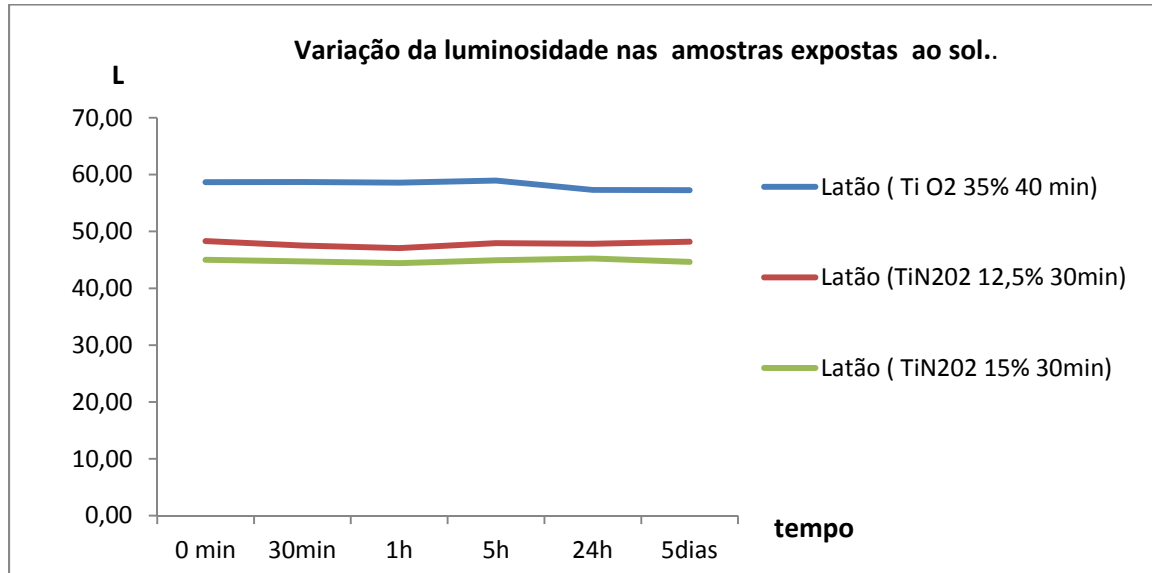


Gráfico 7.27 - Variação da luminosidade das amostras durante o teste de exposição ao meio ambiente.

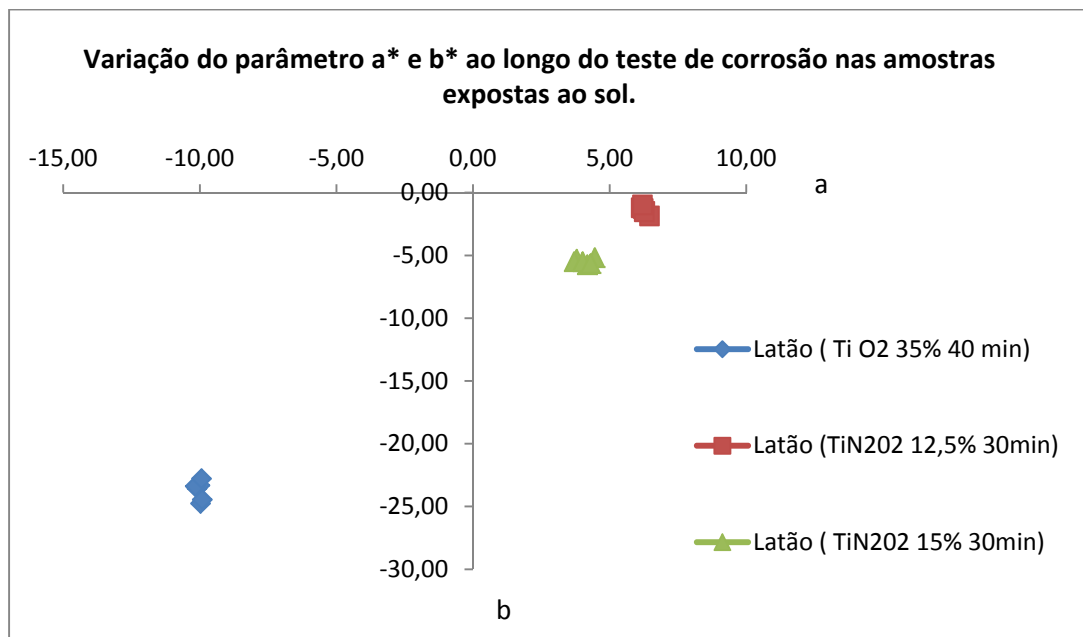


Gráfico 7.28 - Variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  durante os tempos de exposição ao meio ambiente.






Os dois gráficos em cima apresentados mostram que não há variação de cor e de brilho nas amostras aquando da exposição solar.

Terminada esta série de testes de corrosão pode concluir-se que apenas as amostras que foram expostas ao sol não ficaram danificadas. Nos agentes corrosivos: ácido sulfúrico, suor artificial e limpa-vidros, as amostras foram-se danificando ao longo do teste de corrosão.

As amostras apresentam em certas zonas, pedaços de revestimentos arrancados, pelo que existirá então a necessidade de saber se é o próprio filme fino que sofre a corrosão, ou se o agente corrosivo atravessa o filme fino e a corrosão se dá a nível do substrato, arrancando posteriormente pedaços de filme fino. Posto isto, seleccionaram-se amostras de prata, dado que esta não é atacada pelos meios corrosivos testados, e amostras em aço e latão que possuíam filmes finos, para um novo teste de corrosão. Existe também a necessidade de simular um uso diário que fosse mais próximo da realidade onde se encaixem possíveis aplicações práticas, daí ser usado então o teste rotativo com agentes como o champô, detergente e lixívia.

Na tabela 7.50 estão discriminadas as amostras que forma para o segundo teste de corrosão.

Tabela 7.51 - Descrição das amostras que irão ser inseridas nos novos meios corrosivos.

Agente Corrosivo	Amostra/filme fino
Ácido sulfúrico 	D1 (Prata Cu Ni -1min de deposição em níquel)
	D7 (Prata - azul escuro)
Suor artificial 	D2 (Prata Cu Ni - 5 min de deposição em níquel)
	D6 (Prata - azul)
Champô 	D5 - Prata (amarelo)
	D9 (Aço inox 316 L - roxo escuro)
	D12 - Aço galvanizado (castanho) TiO <sub>2</sub> 35% 10min
	D15 - Latão (roxa) TiN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15% 30min
Detergente 	D3 - Prata Cu Ni (7,5min de deposição em níquel)
	D10 - Aço galvanizado (azul) TiO <sub>2</sub> 35% 20min
	D13 - Latão (azul) TiO <sub>2</sub> 35% 40min
Solução de hipoclorito de sódio (lixívia) 	D8 (Aço inox 316 L - preto)
	D11 - Aço galvanizado (cinzento) TiN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 13% 30min


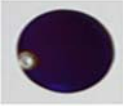

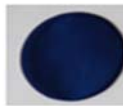
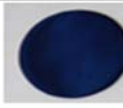
As amostras inseridas nas soluções de ácido sulfúrico e suor artificial fizeram o teste estático (apenas imersão) e as amostras que foram para o champô, detergente e lixívia foram postas em rotação. Neste teste de corrosão a composição do filme fino não era determinante dado que o que se pretendia estudar era a influência do material base na corrosão da amostra. Assim sendo foram seleccionadas amostras de prata para as soluções de suor artificial e ácido sulfúrico. De seguida serão apresentados os resultados.

### **Ácido sulfúrico**

Na solução de ácido sulfúrico (37°C), foram inseridas duas amostras de prata. Os tempos usados para este teste de corrosão foram os mesmos do anterior. O comportamento das amostras ao longo do teste está expresso na tabela 7.51.








Tabela 7.52- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de ácido sulfúrico.

Meio onde a amostra foi inserida	Descrição composição	Amostra	Tempo de imersão	L*	a*	b*	Aspecto Inicial	Aspecto final
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 	1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98,08 g/l)	D1 ( Prata Cu Ni -1min)	0 min	16,31	36,94	-40,88		
			10min	17,24	36,52	-35,36		
			30min	16,80	36,72	-37,97		
			1h	19,11	34,46	-31,00		
			5h	23,03	36,72	-37,97		
			24h	28,31	16,70	-34,58		
		5dias	23,03	16,70	-34,58			
		0 min	27,42	1,73	-35,28			
		10min	25,59	2,97	-35,20			
		30min	25,55	2,54	-35,95			
			1h	26,86	3,10	-33,75		
			5h	26,71	1,87	-33,90		
			24h	25,59	2,97	-35,20		
			5dias	26,86	3,10	-33,75		

### **Suor artificial**

De igual forma foram seleccionadas amostras em prata para este meio corrosivo. Os resultados foram os seguintes:

Tabela 7.53 – Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de suor artificial.


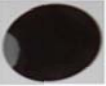
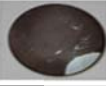


Meio onde a amostra foi inserida	Descrição composição	Amostra	Tempo de imersão			L*	a*	b*	Aspecto Inicial	Aspecto final
Suor artificial 	Cloreto de sódio ( 0,5% - 1,5g)	D2 ( Prata Cu Ni - 5 min)	0 min			16,89	36,12	-42,73		
			10min			17,15	38,37	-36,31		
			30min			16,82	38,05	-39,12		
			1h			18,85	35,14	-35,32		
			5h			18,04	34,78	-39,35		
	24h				19,64	32,00	-38,67			
	5dias				16,82	38,05	-39,12			
	Ácido Láctico ( 0,1% - 0,3g)		0 min			37,39	-3,91	-37,55		
			10min			33,47	0,14	-41,06		
			30min			34,80	-1,68	-40,60		
			1h			35,70	-1,28	-38,99		
			5h			36,11	-2,75	-38,82		
	Água destilada ( perfazer os 100%)	D6 ( Prata - azul)	24h			39,51	-4,26	-34,94		
			5dias			35,70	-1,28	-38,99		

Os resultados obtidos confirmam a hipótese inicialmente considerada: a corrosão que as amostras apresentavam tinha como origem o material base da amostra. As quatro amostras de prata inseridas no ácido sulfúrico e no suor artificial aguentaram os 5 dias no meio corrosivo e o aspecto final não se alterou, coisa que não acontecia em materiais como o aço e o latão, onde a corrosão era notável após 30 minutos de teste.

### **Lixívia**

As amostras que foram colocadas nos frascos com lixívia, champô ou detergente sofreram o teste de corrosão rotativo, ou seja os frascos foram fechados com o agente corrosivo, panos e as amostras, sendo posteriormente colocados em rotação (18rpm – tal como o teste de desgaste). Os resultados obtidos para o agente corrosivo lixívia foram os seguintes:

Tabela 7.54- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de lixívia.

Meio onde a amostra foi inserida	Descrição/composição	Amostra	Tempo de imersão	L*	a*	b*	Observações	Aspecto Inicial	Aspecto final
Lixívia 	Solução de hipoclorito de sódio - 4% (12ml de solução + 288 ml de H <sub>2</sub> O)	D8 (Aço inox 316 L - preto)	0 min	41,288	7,5	8,797667	-		
			10min	40,266	7,25	8,5561			
			30min	41,287	7,98	8,4876			
			1h	41,105	7,33	8,331667			
			5h	43,569	7,1	8,6294			
			24h						
			5dias				Peça corroída		
		D11 - Aço galvanizado (cinzento) TIN202 13% 30min	0 min				-		
			10min						
			30min						
			1h						
			5h						
			24h				Peça corroída		
			5dias						



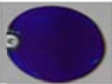




A solução de lixívia foi obtida através do constituinte hipoclorito de sódio que foi diluído em água (4% de hipoclorito de sódio). Tal como o esperado as amostras de aço inox e galvanizado ficaram corroídas nos instantes iniciais do teste.

### **Detergente**

Os resultados do teste de corrosão para o detergente podem ser visualizados na Tabela 7.54.



Tabela 7.55- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de detergente.









Meio onde a amostra foi inserida	Descrição/composição	Amostra	Tempo de imersão	L*	a*	b*	Observações	Aspecto Inicial	Aspecto final			
Detergente 	Marca continente (lava-loiças) ( 50ml de detergente + 50 ml de H2O)	D3 - Prata Cu Ni (7,5min)	0 min	18,10	36,33	-39,17	-					
			10min	17,83	36,67	-38,72						
			30min	18,10	36,33	-39,17						
			1h	19,40	32,65	-40,13						
			5h	25,80	11,84	-35,81						
			24h	28,44	11,23	-40,63						
			5dias	25,80	11,84	-35,81						
			0 min	21,79	7,95	-36,86						
			10min	20,02	11,25	-36,64						
			30min	29,68	-0,82	-16,41						
		D10 - Aço galvanizado (azul) TiO2 35% 20min	1h	22,46	10,27	-34,87	-					
			5h	26,15	2,94	-34,43						
			24h	Peça corroída								
			5dias									
			0 min	58,65	-10,10	-23,57						
			10min	58,67	-10,00	-23,32						
		D13 - Latão (azul) TiO2 35% 40min	30min	57,95	-6,80	-12,15	-					
			1h	Peça corroída								
			5h									
			24h									
			5dias									

Os resultados obtidos nas amostras que foram mergulhadas no detergente mostram novamente que os substratos de prata aguentam o teste inteiro de corrosão enquanto as amostras de latão e de aço ficam-se pelos tempos intermediários (1h para o latão e 5h para o aço).

### **Champô**

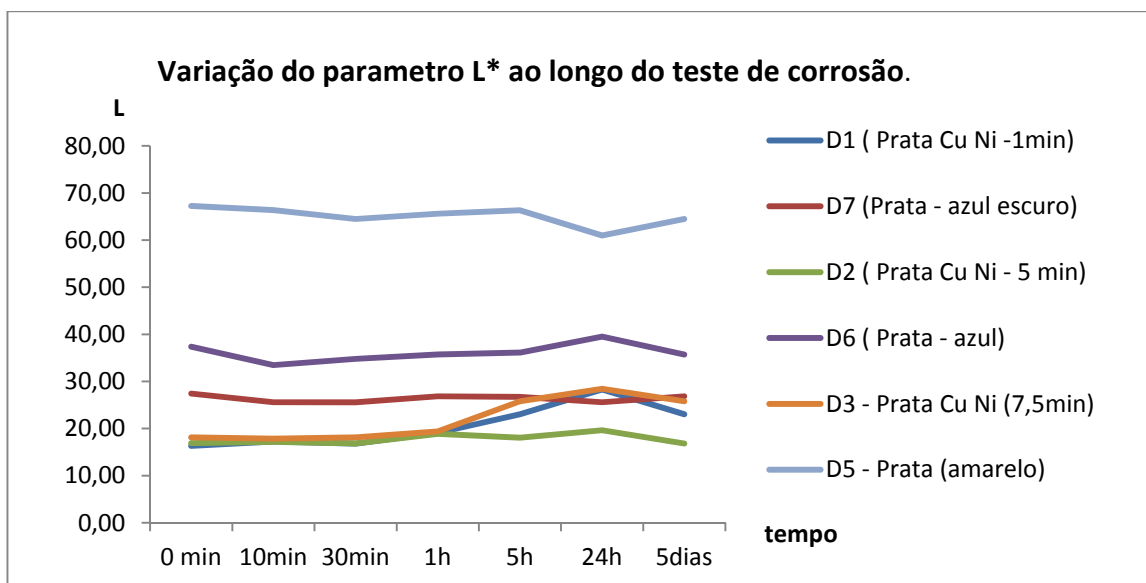
Finalmente são apresentados os resultados das amostras que sofreram o teste de corrosão rotativo no champô.

Tabela 7.56- Resultados do teste de corrosão nas amostras de prata que foram imersas na solução de champô.

Meio onde a amostra foi inserida	Descrição/composição	Amostra	Tempo de imersão	L*	a*	b*	Observações	Aspecto Inicial	Aspecto final	
Champô	Marca "Fruttis" - (50 ml de shampoo + 50 ml de H2O)	D5 - Prata (amarelo)	0 min	67,22	-2,45	48,89				
			10min	66,34	-1,45	50,67				
			30min	64,50	0,77	53,55				
			1h	65,62	-0,21	50,76				
			5h	66,33	0,72	47,44				
			24h	61,00	4,24	52,91				
			5dias	64,50	0,77	53,55				
		D9 ( Aço inox 316 L - roxo escuro)	0 min							
			10min							
			30min							
			1h							
			5h							
			24h							
			5dias							
		D12 - Aço galvanizado (castanho) TiO2 35% 10min	0 min	35,37	7,06	16,21				
			10min	34,44	7,46	13,44				
			30min	21,49	6,89	0,37				
			1h	43,43	4,04	3,28				
			5h							
			24h							
			5dias							
		D15 - Latão (roxo) TiN202 15% 30min	0 min	45,00	3,80	-5,30				
			10min	44,73	3,70	-5,49				
			30min	33,02	2,82	-1,45				
			1h	50,47	4,55	-1,91				
			5h							
			24h							
5dias										

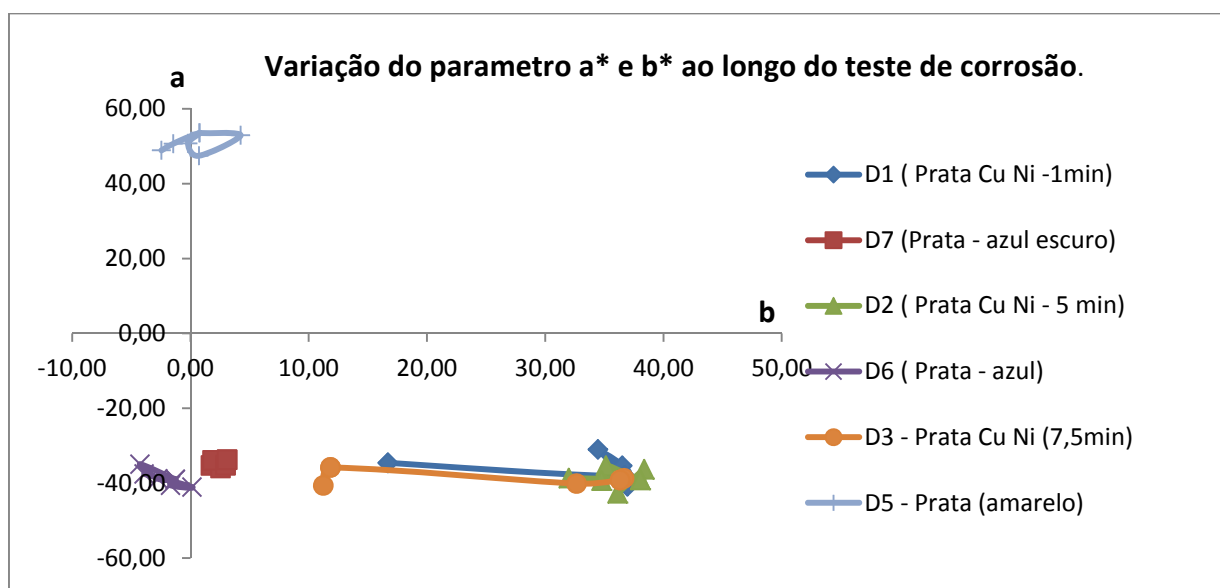
As expectativas confirmam-se ao ver que as amostras em aço e em latão não aguentam mais do que 1h no teste de corrosão e as amostras de prata, apesar de começarem a picar ao fim de 30 minutos aguentam o teste de corrosão até ao fim.

De seguida podem ser vistos os gráficos referentes à variação dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  que dizem respeito apenas as amostras que aguentaram o teste de corrosão inteiro, ou seja os 5 dias.



**Gráfico 7.29 - Variação do parâmetro  $L^*$  ao longo do teste de corrosão.**

Olhando para o gráfico 7.29, pode constatar-se que o parâmetro  $L^*$  mantém-se constante ao longo do tempo do teste de corrosão. Quanto à variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  podem ser vistos no gráfico 7.30.



**Gráfico 7.30 - Variação do parâmetro  $a^*$  e  $b^*$  ao longo do teste de corrosão.**

Apenas existe variação considerável no parâmetro  $b$ , nas amostras D1 e D3. O parâmetro  $b^*$  é o responsável pela oscilação da cor entre o azul ( $b^* = 10$ ) e o amarelo ( $b^* = 35$ ). Quanto ao parâmetro  $a$  mantém-se constante ao longo do teste de corrosão.

## 8 Conclusões

Este capítulo pretende fazer um apanhado acerca de todas as conclusões dos resultados obtidos deixadas ao longo deste relatório.

Seguindo a cronologia do trabalho prático aparece a fase do polimento que é uma fase crucial para o aspecto final e adesão de um filme fino, isto é superfícies polidas e espelhadas apresentarão melhores filmes finos. O filme fino espelha apenas o que lhe antecede (substrato) pelo que será obrigatório que a amostra antes de revestir não apresente riscos ou gorduras (impressões digitais).

Partindo agora para a fase de electrodeposição foi possível concluir que uma pré-camada entre o substrato e o filme fino aumenta a dureza e assim a resistência ao desgaste. Materiais como o níquel e o ródio aparecem como grandes responsáveis pela diminuição da percentagem de riscos ao fim de 30 minutos de desgaste. Esta camada intermediária serve também para estabelecer maior afinidade química entre o filme fino e substratos como a prata e o latão. Apesar de não poder ter sido medida a microdureza dos materiais usados nas electrodeposições, os gráficos mostram que peças que tem uma pré-camada apresentam menor riscos do que as amostras em que se deposita em cima do material base directamente o revestimento (por exemplo a amostra C17\_L\_Au e a C18\_P\_Au).

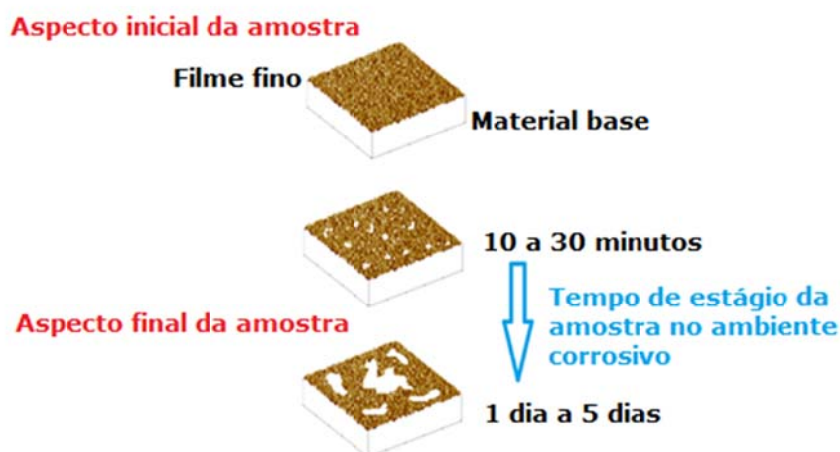
Olhando agora para as amostras que foram revestidas com a técnica PVD foi notória a influencia do material base na percentagem de riscos final obtida no teste de desgaste, ou seja, substratos mais duros apresentarão menor percentagens de riscos ao fim do teste desgaste. O aço que possui maior dureza (880HV) apresenta menor percentagem de riscos (0,2 a 1%), seguido do latão (150 a 200HV) com 10 % de riscos. A prata com menor dureza (60HV) apresenta percentagens de riscos a rondar os 20%. O material base é responsável por suportar o impacto gerado pelas chaves e moedas daí que materiais mais duros riscuem menos. A espessura do filme fino (tempo de deposição) também pode provocar menor percentagem de riscos mas numa escala muito menor do que a pode provocar a mudança do material base.

Comparando as amostras que possuem filme fino com as que possuem apenas electrodeposição aquelas riscam menos que estas. O filme fino confere então melhor resistência ao desgaste às amostras em relação as que não possuem filme fino.

Em termos de cor e luminosidade, as amostras apesar de riscadas não perdem cor (parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  constantes), nem perdem o brilho (parâmetro  $L^*$  uniforme).



Quanto ao teste de corrosão efectuado num grande lote de amostras e em vários meios corrosivos a grande conclusão foi que a corrosão que apareceu no primeiro lote que foi exposto a meios corrosivos, deveu-se ao material base, dado que o filme fino é poroso e a corrosão ocorreu na superfície do substrato levantando por isso o filme fino. A figura 8.1 pretende dar uma explicação sobre o acontece em termos de corrosão nas amostras.



**Figura 8.1- Aspecto inicial e final das amostras (ao longo do tempo), inseridas nos testes de corrosão.**

O agente corrosivo penetra no filme fino (poroso) e contacta com a superfície do material base provocando assim a corrosão deste, levantando o filme fino que esta agarrado á superfície corroída. O material prata foi usado para comprovar que usando um material base, que não reaja a estes meios corrosivos o filme fino mantém-se intacto. Outra hipótese a considerar será dar um acabamento final às amostras com uma laca (material polimérico) que pretende resolver o problema da porosidade do filme fino tornando-o assim estanque e garantindo que não há contacto entre o substrato e o meio corrosivo.

## 9 Referencias

- [1] CARNEIRO, Carlos M. Fernandes  
“Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes e translúcidos para aplicações em joalheria”, Universidade do Minho 2010.
- [2] <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/818/3/Cap%C3%ADulo%201.pdf>
- [3] [http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6560-teste-da-microdureza](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6560-teste-da-microdureza)
- [4] [geologia.fc.ul.pt/Aulas/RMIA/docs/PropriedadesOpticasOpacos.pdf](http://geologia.fc.ul.pt/Aulas/RMIA/docs/PropriedadesOpticasOpacos.pdf)
- [5] <http://www.mindat.org/min-3664.html>
- [6]  
[www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product\\*2DMachiningSolutions\\*](http://www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product*2DMachiningSolutions*)
- [7] [2DPDF\\*2ATH\\*2DPDFpt/\\$file/1Informa%C3%A7%C3%B5esGerais.pdf](http://www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product*2DMachiningSolutions*2DPDF*2ATH*2DPDFpt/$file/1Informa%C3%A7%C3%B5esGerais.pdf)
- [8]  
[www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product\\*2DMachiningSolutions\\*](http://www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product*2DMachiningSolutions*)
- [9]  
[www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product\\*2DMachiningSolutions\\*](http://www.dormertools.com/sandvik/2531/internet/s003592.nsf/Alldocs/Product*2DMachiningSolutions*)
- [10] [http://www.univasf.edu.br/~joseamerico.moura/index\\_arquivos/Cap3.pdf](http://www.univasf.edu.br/~joseamerico.moura/index_arquivos/Cap3.pdf)
- [11] [http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_21507/logotheidis.pdf](http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_21507/logotheidis.pdf)
- [12] [http://www.uces.br/site/midia/arquivos/Resumo\\_Paulo\\_Cesar\\_Badin.pdf](http://www.uces.br/site/midia/arquivos/Resumo_Paulo_Cesar_Badin.pdf)


## **10 Bibliografia**

- CUNHA, Luís. *Tese de Doutoramento*. Obtido de Repositorio da Universidade do Minho: <http://hdl.handle.net/1822/177>, 2000.
- MATTOX, M. Donald. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- OHRING, M. *The Materials Science Of Thin Film*, 1992.
- MAHAN, E. John. *Physical Vapor Deposition of thin films*. New York: John Miley and Sons, Inc, 2000.
- VAZ, Filipe. *Complementos de Fisica. Apontamentos de Unidade Curricular*. Guimarães: Universidade do Minho, 2009/2010.
- CARNEIRO, F. M. Carlos. *Tese de Mestrado: Desenvolvimento e caracterização de filmes finos transparentes e translúcidos para aplicações em joalharia*. Universidade do Minho 2010.

# Anexos

## A. Características da Câmara de Deposição Utilizada.

Tabela A1- Algumas características da máquina de deposição utilizada.

Característica	Máquina
Fabricante	D.G. TEER COATING SERVICES LDA (1991)
Modelo	UDP1200
Frequência (Hz)	50
Potência (kW)	50
Potencial (V)	380 a 415
Foto	
Caudal de argon Máximo (sccm)	100
Caudal de oxigénio Máximo (sccm)	150
Caudal de $N_2O_2$ Máximo (sccm)	200
Forma do alvo	Rectangular (965x140 mm)
Posição do alvo	Vertical
Número de Alvos	3
Etching	Sim
Shutter	Sim
Máximo vácuo verificado (mbar)	$8,5 \times 10^{-5}$

## B. Percentagens de riscos obtidas no programa *ImageJ*

Tabela B1 – Percentagens de riscos obtidas no programa *ImageJ*.

Amostra	Desgaste	
	Tempo (min)	% de riscos
B2_L_Rh	0	5,79
	1	5,70
	5	7,39
	10	12,79
	20	18,03
	30	22,17
B5_P_Rh	0	16,65
	1	11,08
	5	15,28
	10	16,67
	20	25,09
	30	33,70
B7_p_Cu_Rh	0	10,27
	1	13,79
	5	10,74
	10	19,65
	20	30,92
	30	42,02
B13_P_Cu_Ni	0	9,13
	1	10,81
	5	10,87
	10	21,98
	20	30,61
	30	32,99
B9_L_Cu_Ni	0	8,55
	1	10,25
	5	9,92
	10	6,28
	20	14,67
	30	20,97
Amostra	Desgaste	
	Tempo (min)	% de riscos
C8_P_Cu_Ni_Au	0	4,72
	1	9,34
	5	12,43
	10	15,54
	20	18,53
	30	31,71
C20_P_Cu_Au	0	5,29
	1	7,75
	5	9,14
	10	19,60
	20	24,87
	30	31,76
C16_P_Cu_Rh_Au	0	5,54
	1	6,37
	5	9,43
	10	16,56
	20	19,18
	30	23,13
C17_L_Au	0	1,27
	1	3,47
	5	4,25
	10	8,65
	20	9,24
	30	12,97
C18_P_Au	0	2,64
	1	3,50
	5	7,39
	10	19,01
	20	23,21
	30	28,48



Amostra	Desgaste	
	Tempo (min)	% de riscos
B1_L_Rh (5min)	0	2,07
	1	3,20
	5	4,10
	10	4,10
	20	4,65
	30	10,00
B3_L_Rh (7,5min)	0	5,52
	1	5,52
	5	5,71
	10	8,43
	20	11,84
	30	13,51
B4_L_Rh (15min)	0	6,60
	1	10,00
	5	9,80
	10	9,80
	20	10,90
	30	12,80
B5_P_Rh (5min)	0	7,60
	1	7,80
	5	9,00
	10	13,80
	20	17,30
	30	29,20
B6_P_Rh (15min)	0	5,40
	1	5,40
	5	8,00
	10	6,70
	20	9,80
	30	18,60
B12_L_Cu_Ni (15min)	0	5,00
	1	5,00
	5	5,60
	10	5,60
	20	5,90
	30	7,10
B14_P_Cu_Ni (7,5min)	0	2,20
	1	5,20
	5	8,00
	10	11,60
	20	15,00
	30	24,70

Amostra	Desgaste	
	Tempo (min)	% de riscos
B6_P_Rh (7,5min)	0	3,60
	1	7,10
	5	7,90
	10	10,90
	20	19,40
	30	21,30
B7_P_Cu_Rh (5min)	0	8,20
	1	8,20
	5	12,50
	10	9,60
	20	13,00
	30	24,00
B8_P_Cu_Rh (7,5min)	0	8,10
	1	9,50
	5	11,20
	10	12,10
	20	13,10
	30	16,80
B10_L_Cu_Ni (5min)	0	3,30
	1	4,00
	5	4,50
	10	6,80
	20	8,50
	30	11,30
B11_L_Cu_Ni (7,5min)	0	1,20
	1	1,40
	5	3,10
	10	4,80
	20	5,60
	30	13,20
B13_P_Cu_Ni (5min)	0	6,40
	1	6,20
	5	9,30
	10	10,60
	20	20,10
	30	25,10
B14_P_Cu_Ni (15min)	0	1,60
	1	2,40
	5	4,30
	10	7,20
	20	10,60
	30	22,90

Amostra	Desgaste	
	Tempo (min)	% de riscos
C3_L_Cu_Ni	0	1,24
	1	1,11
	5	1,76
	10	2,54
	20	5,28
	30	5,80
C7_P_Cu_Ni	0	5,72
	1	6,29
	5	6,14
	10	11,74
	20	23,70
	30	33,62
C11_L_Cu_Rh	0	0,93
	1	1,47
	5	1,05
	10	2,07
	20	3,21
	30	5,56
C15_P_Cu_Rh	0	2,14
	1	2,32
	5	3,16
	10	6,79
	20	19,06
	30	24,98

Amostra	Desgaste	
	Tempo (min)	% de riscos
Aço_azul	0	0,78
	1	0,30
	5	0,44
	10	0,59
	20	0,46
	30	0,71
Aço_preto	0	0,24
	1	0,31
	5	0,21
	10	0,33
	20	0,87
	30	1,04
Aço_roxo	0	0,06
	1	0,04
	5	0,06
	10	0,09
	20	0,09
	30	0,30

## C. Condições das electrodeposições

Tabela C1 – Condições de electrodeposição para a amostra B1.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: <b>Latão - Ródio</b>					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B1	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	38	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C2 - Aspecto inicial e final da amostra B2.


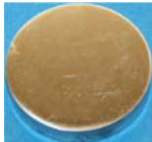
Início	Final
	

Tabela C3 - Condições de electrodeposição para a amostra B2.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: <b>Latão - Ródio</b>					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B2	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 3 amostras ao mesmo tempo (B2,B3 e B4)			

Tabela C4 – Aspecto inicial e final da amostra B2.



Início	Final
	

Tabela C5 - Condições de electrodeposição para a amostra B3.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: <b>Latão - Ródio</b>					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B3	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 3 amostras ao mesmo tempo (B2,B3 e B4)			

Tabela C6 – Aspecto inicial e final da amostra B3.


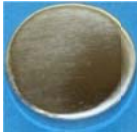
Início	Final
	

Tabela C7 - Condições de electrodeposição para a amostra B4.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: <b>Latão - Ródio</b>					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B4	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 3 amostras ao mesmo tempo (B2,B3 e B4)			

Tabela C8 – Aspecto inicial e final da amostra B4.

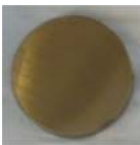

Início	Final
	

Tabela C9 - Condições de electrodeposição para a amostra B5.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Prata - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B5	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	ACTIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE	Água destilada + 10% ácido sulfúrico			2 s
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	34	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 2 amostras ao mesmo tempo (B5 e B6)			

Tabela C10 – Aspecto inicial e final da amostra B5.



Início	Final
	

Tabela C11 - Condições de electrodeposição para a amostra B6.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Prata - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B6	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	ACTIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE	Água destilada + 10% ácido sulfúrico			2 s
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	34	40 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 2 amostras ao mesmo tempo (B5 e B6)			

Tabela C12 – Aspecto inicial e final da amostra B6.


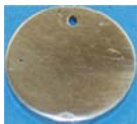
Início	Final
	

Tabela C13 - Condições de electrodeposição para a amostra B7.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata – Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B7	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Ródio foi feita conjuntamente em duas amostras (B7 e B8). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela C14 – Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B7.

Início	Cor intermediária	Final
		

Tabela C15 - Condições de electrodeposição para a amostra B8.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B8	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Ródio foi feita conjuntamente em duas amostras (B7 e B8). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			



Tabela C16 - Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B8.


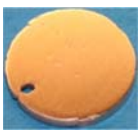
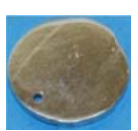
Início	Cor intermediária	Final
		

Tabela C17 - Condições de electrodeposição para a amostra B9.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B9	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,2	45	20 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzentos			
	OBSERVAÇÕES	A amostra ficou manchada depois da deposição de cobre. A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela C18 - Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B9.




Início	Cor intermediária	Final
		

Tabela C19 - Condições de electrodeposição para a amostra B11.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B11	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela C20 - Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B11.

Início	Cor intermediária	Final
		

Tabela C21 - Condições de electrodeposição para a amostra B12.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão - Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B12	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,3	45	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A amostra ficou um pouco manchada depois da deposição de cobre. A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela C22 - Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B12.

Início	Cor intermediária	Final
		

Tabela C23 - Condições de electrodeposição para a amostra B13.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Prata – Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B13	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Níquel		1,5	60	1 min
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em duas amostras (B13 e B14). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela C24 - Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B12.

Início	Cor intermediária	Final
		

Tabela C25 - Condições de electrodeposição para a amostra B14.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B14	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Níquel		1,5	60	1 min
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em duas amostras (B13 e B14). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela C26 - Aspecto inicial, intermédio e final da amostra B12.

Início	Cor intermediária	Final
		

Nas tabelas seguintes podem ser vistas as condições em que foram electro-depositados o ródio, cobre, níquel e ouro nas amostras C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13 e C14. O termo (2x), aparece nas seguintes tabelas, quando a amostra foi mergulhada duas vezes no banho e (3x) quando foi mergulhada três vezes no banho electrolítico.

Tabela C27 - Condições de electrodeposição para a amostra C1.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão - Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C1	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4 (2x)	60 (2x)	60s e 30s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C28 - Condições de electrodeposição para a amostra C2.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C2	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4 (2x)	60 (2x)	60s e 30s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C29 - Condições de electrodeposição para a amostra C3.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão - Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C3	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4; 1,35 e 1,4	60 (3x)	60s (2x) e 30s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C30 - Condições de electrodeposição para a amostra C3.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Latão – Cobre – Níquel - Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C4	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4; 1,35	60 (3x)	60s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	Deposição de Ouro		3,40 (2x)	60 e 59	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C31 - Condições de electrodeposição para a amostra C5.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C5	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,45 (2x)	59 (2x)	60s e 30s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				



Tabela C32 - Condições de electrodeposição para a amostra C6.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata – Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C6	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,45 (2x)	59 (2x)	60s e 30s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C33 - Condições de electrodeposição para a amostra C7.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Cobre - Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C7	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,45; 1,3 e 1,45	59 (3x)	60s (2x) e 30s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C34 - Condições de electrodeposição para a amostra C8.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata – Cobre – Níquel - Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C8	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4; 1,3	59 (2x)	60s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	Deposição de Ouro		2,6 e 3,65	58	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C35 - Condições de electrodeposição para a amostra C9.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C9	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,35; 2,9 (2x)	39 (2x) e 40	40s (2x) e 20s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C36 - Condições de electrodeposição para a amostra C10.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C10	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,35; 2,9 e 2,94	39 (3x)	40s (2x) e 20s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C37 - Condições de electrodeposição para a amostra C11.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C11	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,35; 2,9 e 2,94	39 (3x)	40s (2x) e 20s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C38 - Condições de electrodeposição para a amostra C12.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Latão – Cobre – Ródio - Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C12	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,35; 2,9	39 (2x)	40s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzeno			
	Deposição de Ouro		3,58 e 2,71	60 e 58	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C39 - Condições de electrodeposição para a amostra C13.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C13	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,3; 3,15 e 2,7	40 (3x)	40s (2x) e 20s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzeno			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C40- Condições de electrodeposição para a amostra C14.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata – Cobre - Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C14	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,3; 3,15 e 2,7	40 (3x)	40s (2x) e 20s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzeno			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C41 - Condições de electrodeposição para a amostra C16.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Cobre - Ródio-Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C16	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cor tijolo			
	Deposição de Ródio		3,3; 3,15	40 (2x)	40s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzeno			
	Deposição de Ouro		4,45 e 2,65	57 e 60<	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C42 - Condições de electrodeposição para a amostra C17.

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Latão - Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C17	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Ouro		3	57	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela C43 - Condições de electrodeposição para a amostra C18.

ELECTRODEPOSIÇÃO: Prata - Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C18	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Ouro		3,23	57	15s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				



## D. Variação dos parâmetros $L^*$ a e $b^*$ nas amostras ao longo do teste efectuado de desgaste.

Tabela D1 - Variação dos parâmetros  $L^*$  a e  $b^*$  nas amostras.

	tempo (min)	COR		
		L	a	b
B2_L_Rh	0	89,52	1,26	2,27
	1	89,17	1,28	2,60
	5	88,60	1,37	3,13
	10	88,06	1,47	3,63
	20	87,23	1,51	4,31
	30	85,98	1,71	5,00
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
B5_P_Rh	0	88,78	1,26	2,48
	1	88,85	1,20	2,35
	5	88,92	1,22	2,62
	10	88,74	1,29	2,78
	20	87,53	1,31	3,28
	30	85,60	1,58	4,59
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
B7_P_Cu_Rh	0	88,59	1,26	3,07
	1	87,52	1,33	3,92
	5	87,30	1,39	4,06
	10	86,38	1,48	4,98
	20	84,55	1,68	5,42
	30	84,91	1,67	5,85
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C8_P_Cu_Ni_Au	0	83,1	5,19	24,83
	1	80,66	5,75	27,14
	5	80,34	5,94	27,22
	10	79,04	5,89	26,88
	20	80,79	5,4	25,62
	30	77,16	5,91	27,47
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C20_P_Cu_Au	0	92,74	-0,98	19,09
	1	91,24	-0,55	21,13
	5	91,58	-0,81	19,52
	10	90,61	-0,47	20,45
	20	90,2	-0,67	18,11
	30	89,87	-0,58	16,99
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C16_P_Cu_Rh_Au	0	82,29	3,27	23,88
	1	80,93	3,28	23,01
	5	79,69	3,76	24,72
	10	79,1	3,76	24,77
	20	80,57	3,76	25,5
	30	78,83	3,46	23,12
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C17_L_Au	0	84,78	5,46	25,02
	1	84,78	5,46	25,02
	5	84,48	5,31	24,86
	10	84,4	5,19	24,24
	20	83,78	5,17	24,21
	30	84,07	4,72	23,08
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C19_L_Cu_Au	0	87,94	7,33	23,25
	1	86,44	7,34	24,31
	5	87,2	7,17	23,4
	10	87,15	7,23	22,64
	20	85	6,94	22,66
	30	84,65	6,68	22,14
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
B9_L_Cu_Ni	0	81,24	1,22	7,43
	1	80,58	1,34	8,12
	5	80,05	1,41	8,59
	10	78,70	1,68	9,52
	20	78,24	1,75	9,73
	30	75,86	1,97	10,16
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
B13_P_Cu_Ni	0	81,49	1,01	8,28
	1	81,80	0,97	7,50
	5	81,29	1,03	7,84
	10	80,01	1,16	9,49
	20	81,78	0,93	7,27
	30	82,03	0,93	6,66
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
B15_P_Rh	0	81,16	1,60	5,90
	1	81,44	1,57	5,93
	5	79,47	1,89	6,66
	10	78,04	2,04	7,41
	20	76,89	1,95	7,57
	30	78,64	1,92	7,44
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C18_P_Au	0	92,09	-1,26	17,61
	1	93,02	-1,26	18,01
	5	91,33	-1,23	19,07
	10	91,46	-1,08	17,58
	20	91,41	-0,98	17,51
	30	89,15	-0,79	16,61
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C12_L_Cu_Rh_Au	0	87,57	4,01	27,46
	1	87,21	4,01	27,36
	5	86,6	4,16	27,52
	10	86,48	4,18	27,8
	20	85,09	4,42	27,83
	30	84,31	4,28	26,21
	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C4_L_Cu_Ni_Au	0	85,23	5,7	23,71
	1	85,17	5,6	23,56
	5	84,28	5,92	24,5
	10	84,08	5,84	24,07
	20	82,94	5,69	23,47
	30	82,06	5,64	22,09

		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B1_L_Rh_5min	0	72,03	5,93	30,58
	1	72,33	5,82	29,27
	5	71,96	6,00	29,20
	10	72,66	5,35	30,00
	20	73,84	4,47	29,45
	30	72,71	5,05	30,32
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B3_L_Rh_7,5min	0	53,31	16,17	-22,47
	1	59,44	16,15	-22,55
	5	59,37	16,39	-21,68
	10	59,34	16,95	-20,38
	20	59,26	16,33	-19,76
	30	59,50	14,60	-20,66
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B4_L_Rh_15min	0	55,40	5,04	18,94
	1	54,58	5,17	19,13
	5	53,98	5,35	19,64
	10	52,87	5,73	20,50
	20	53,48	5,63	20,39
	30	53,29	5,75	20,15
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B5_P_Rh_5min	0	77,39	1,79	25,15
	1	78,41	1,81	25,56
	5	75,87	2,72	25,73
	10	75,75	2,65	26,22
	20	76,67	2,31	25,89
	30	75,77	2,40	25,37
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B6_P_Rh_7,5min	0	55,82	23,08	-16,18
	1	55,38	23,36	-15,69
	5	55,80	22,89	-15,99
	10	56,28	21,85	-15,81
	20	58,49	19,64	-12,97
	30	59,78	19,11	-10,20
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B6_P_Rh_15min	0	53,36	5,50	18,48
	1	52,90	5,58	18,59
	5	52,20	5,95	19,61
	10	50,73	6,40	20,76
	20	50,86	6,31	18,79
	30	51,25	6,27	19,69
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B7_P_Cu_Rh_5min	0	74,71	2,83	29,60
	1	74,60	3,07	31,15
	5	72,92	3,57	30,57
	10	73,70	3,44	31,17
	20	73,91	3,35	30,72
	30	72,46	4,08	30,23
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B8_P_Cu_Rh_7,5min	0	59,91	14,57	-22,25
	1	61,39	13,54	-20,25
	5	61,33	13,72	-20,78
	10	64,98	10,22	-17,30
	20	72,39	6,76	-9,07
	30	75,47	5,48	-7,31
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B10_L_Cu_Ni_5min	0	33,71	31,50	13,95
	1	34,12	32,74	10,52
	5	33,94	31,29	9,18
	10	35,23	28,74	8,67
	20	37,53	27,30	9,46
	30	37,04	27,12	7,65
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B11_L_Cu_Ni_7,5min	0	43,72	8,39	-42,93
	1	44,23	7,34	-42,86
	5	45,54	5,42	-41,38
	10	43,89	8,21	-42,53
	20	43,60	9,01	-42,42
	30	43,42	10,14	-41,18
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B12_L_Cu_Ni_15min	0	55,47	4,88	17,61
	1	54,97	4,94	17,83
	5	53,79	5,26	18,55
	10	53,20	5,49	19,10
	20	51,94	5,81	19,88
	30	50,23	6,28	20,77
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B13_P_Cu_Ni_5min	0	50,19	18,99	38,36
	1	50,31	18,89	37,82
	5	49,96	18,94	35,02
	10	49,63	19,20	36,84
	20	50,86	17,84	36,84
	30	50,59	18,08	37,30
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B14_P_Cu_Ni_7,5min	0	38,29	24,65	-42,36
	1	38,28	23,99	-42,33
	5	41,14	17,77	-41,14
	10	40,38	18,82	-41,55
	20	40,45	19,88	-40,90
	30	38,97	22,42	-41,79
		Cor		
AMOSTRA	TEMPO (min)	L	a	b
B14_P_Cu_Ni_15min	0	58,47	4,40	16,56
	1	57,96	4,44	16,74
	5	55,86	5,06	18,76
	10	56,67	5,01	18,63
	20	56,42	5,03	18,79
	30	56,11	5,16	19,11

	tempo (min)	COR		
		L	a	b
C3_L_Cu_Ni	0	67,23	6,76	29,84
	1	66,1	7,22	30,56
	5	65,49	7,43	30,94
	10	65,2	7,52	30,91
	20	64,55	7,77	30,81
	30	63,63	8,25	31,37
C7_P_Cu_Ni	tempo (min)	COR		
		L	a	b
	0	63,63	7,52	30,08
	1	64,01	7,33	29,4
	5	63,63	7,49	29,62
	10	63,63	7,68	29,66
C11_L_Cu_Rh	tempo (min)	COR		
		L	a	b
	0	67,28	6,75	29,73
	1	67,01	6,9	29,9
	5	66,54	7,09	30
	10	65,84	7,31	30,12
C15_P_Cu_Rh	tempo (min)	COR		
		L	a	b
	0	66,29	7,01	29,13
	1	65,89	7,12	29,23
	5	65,56	7,35	29,4
	10	64,92	7,49	29,17
	20	63,58	8,12	29,07
	30	60,75	8,99	29,55

	tempo (min)	COR		
		L	a	b
Aço_azul	0	71,68	-11,29	-21,62
	1	71,74	-11,28	-21,5
	5	71,77	-11,27	-21,59
	10	71,47	-11,41	-21,94
	20	71,16	-11,5	-22,4
	30	71,25	-11,39	-22
Aço_preto	tempo (min)	COR		
		L	a	b
	0	39,82	0,65	-0,73
	1	40,2	0,65	-0,54
	5	40,31	0,63	-0,65
	10	48,7	5,33	-4,01
Aço_roxo	tempo (min)	COR		
		L	a	b
	0	48,87	5,21	-3,85
	1	48,65	5,22	-3,92
	5	48,88	5,13	-3,84
	10	38,18	0,82	0,09
	20	48,35	5,41	-4,14
	30	47,93	5,33	-4,15



## E. Composição química dos agentes corrosivos usados

As composições químicas, de seguida apresentadas, foram as encontradas nos rótulos dos recipientes onde se encontravam os agentes corrosivos.

### Champô



### Detergente (lava-loiças)

Tensoactivos não iónicos: < 5%

Tensoactivos aniónicos: Igual ou superior a 5%, mas inferior a 15%

Contém conservantes (Methylchloroisothiazolinone e Methylisothiazolinone) e Perfume (Limonone)

### Limpa-vidros

Contém: tensioactivos aniónicos < 5% e conservantes.